

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI

“FEDERICO II”

FACOLTA' DI AGRARIA

TESI DI DOTTORATO DI RICERCA IN

SCIENZE E TECNOLOGIE DELLE PRODUZIONI AGRO-ALIMENTARI
XVIII CICLO

**INFLUENZA DI MATERIE PRIME NON CONVENZIONALI,
GRANO SARACENO E CRUSCA, SUI PARAMETRI
QUALITATIVI DEGLI SPAGHETTI IN COTTURA**

RELATORE:
CH.MO PROF.
GERARDO TORALDO

CANDIDATO:
ANDREA PROTOPAPA

COORDINATORE
CH.MO PROF.
SALVATORE SPAGNA MUSSO

*A Anna, la mia cara mamma, per il
suo instancabile sostegno e l'amore
che riesce sempre a donarmi;*

*a Laura, la mia dolce compagna, per
la sua preziosa vicinanza e
l'incoraggiamento in ogni situazione;*

*e alla memoria di mio padre,
ancora, più che mai!*

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. La pasta alimentare e la scelta italiana: pasta di semola (o semolato) di grano duro	1
1.2. Materie prime non convenzionali per la produzione di pasta alimentare	3
1.2.1. Miglioramento nutrizionale	4
1.2.2. Uso di materie prime locali	5
1.2.3. Produzione di pasta senza glutine	6
1.2.4. Recupero e valorizzazione dei sottoprodotti dei cereali	7
1.2.5. Ricerca di proprietà nutraceutiche	8
1.2.6. Impiego di antichi grani per la produzione di nuovi tipi di pasta	9
1.3. Nuove formulazioni e nuove tecnologie per l'impiego di materie prime alternative	12
1.4. Parametri per stimare la qualità della pasta	13
1.5. Modeling	16
2. OBIETTIVO DEL LAVORO	23
3. MATERIALI E METODI	25
3.1. Preparazione dei campioni di pasta	25
3.2. Cinetica di idratazione in cottura e sovracottura	26
3.3. Determinazione del tempo ottimale di cottura	29
3.4. Modulo elastico in trazione	29

3.5.	Collosità	30
3.6.	Panel test	31
3.7.	Analisi statistica	31
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	32
4.1.	Caratteristiche chimiche degli sfarinati impiegati per la produzione dei campioni di spaghetti	32
4.2.	Risultati del panel sensoriale	32
4.3.	Cinetiche di idratazione in fase di cottura e di sovracottura	34
4.4.	Elaborazione matematica dei dati delle cinetiche di idratazione	37
4.5.	Modulo elastico	41
4.6.	Collosità strumentale	44
4.7.	Analisi statistica dei dati	45
5.	CONCLUSIONI	50
6.	LISTA DEI SIMBOLI USATI NEL TESTO	53
7.	BIBLIOGRAFIA	55

RINGRAZIAMENTI

1. INTRODUZIONE

1.1. La pasta alimentare e la scelta italiana: pasta di semola (o semolato) di grano duro

La pasta rappresenta un alimento di semplice formulazione apprezzato sia per le caratteristiche organolettiche che per il valore nutrizionale, senza trascurare, inoltre, la conservabilità, la semplicità e la sicurezza d'uso.

Secondo l'articolo 28 della legge italiana n° 580 del 4 luglio 1967, che possiamo prendere come riferimento essendo di gran lunga l'Italia il paese con la più alta produzione e con il più alto consumo pro-capite di pasta, sono denominati “pasta di semola e pasta di semolato di grano duro i prodotti ottenuti dalla trafilazione, laminazione e conseguente essiccamento di impasti preparati rispettivamente ed esclusivamente con semola e semolati di grano duro ed acqua”.

La pasta destinata al commercio non può che essere prodotta nei tipi e con le seguenti caratteristiche:

Tipo e denominazione	Umidità massima (%)	Ceneri ¹		Sostanze azotate ¹	Acidità massima espressa in gradi ²
		Min.	Max.		
Pasta di semola di grano duro	12.50	-	0.90	10.50	4
Pasta di semolato di grano duro	12.50	0.90	1.35	11.50	5
Pasta di semola integrale di grano duro	12.50	1.40	1.80	11.50	6

Tabella 1. Caratteristiche della pasta destinata al commercio.

¹ Su cento parti di sostanza secca.

² Il grado di acidità è espresso dal numero di centimetri cubici di soluzione alcalina normale occorrente per neutralizzare 100 grammi di sostanza secca.

La legge 580/67, modificata dal D.P.R. del 9 febbraio 2001, n. 187, consente anche la produzione di paste speciali contenenti vari ingredienti alimentari, diversi dagli sfarinati di grano tenero, rispondenti alle norme igienico-sanitarie. Le paste speciali devono essere prodotte esclusivamente con semola e devono essere poste in commercio con la denominazione “pasta di semola di grano duro”, seguita dalla specificazione degli ingredienti aggiunti. Sulla confezione, inoltre, devono essere indicati gli ingredienti in ordine decrescente di quantità presente riferita al peso e gli estremi del decreto di autorizzazione degli ingredienti aggiunti. Secondo quanto stabilito dalla legge italiana, quindi, non è consentito l’impiego di grano tenero o dei graniti di grano tenero o di miscele tra semola e farina, nella produzione della pasta secca alimentare. La farina di grano tenero è ammessa solamente nella produzione di paste fresche.

Come è stato detto precedentemente, la legge italiana consente esclusivamente l’impiego di semola o semolato di grano duro per la produzione di pasta essiccata. Questo sostanzialmente è da imputare al fatto che la semola di grano duro è ritenuta la materia prima ideale per la pastificazione in virtù delle caratteristiche funzionali delle sue proteine e dell’alto contenuto in pigmenti (Irvine, 1978), e gli impianti di pastificazione, ora completamente automatizzati, si sono via via evoluti e perfezionati proprio per sfruttare al meglio alcune sue proprietà.

La normativa italiana è simile a quella di altri Paesi europei (Francia e Grecia), mentre tutti gli altri paesi del mondo permettono per la produzione di pasta secca l’impiego di farina di grano tenero, da sola (i Paesi dell’Europa Orientale: Russia, Polonia, Romania, Ungheria, Bulgaria, ecc.) o miscelata con semola in diverse proporzioni.

Facendo un’analisi più generalizzata, le ragioni della scelta italiana possono essere così schematizzate (Milatovic e Mondelli, 1990):

- la grande produzione di grano duro in Italia, concentrata soprattutto nel centro-sud;
- il più elevato consumo pro-capite di pasta (> 40 kg rispetto alla media nazionale di 26 kg) concentrato proprio nell'area meridionale in cui si coltiva solo grano duro;
- l'origine sicuramente meridionale della pasta in Italia;
- la qualità superiore, dal punto di vista gastronomico ed organolettico, della pasta di semola (o semolato) di grano duro rispetto alla pasta di grano tenero;
- un più elevato valore nutrizionale della pasta di semola rispetto a quella di grano tenero.

1.2. Materie prime non convenzionali per la produzione di pasta alimentare

Sono molti i lavori riguardanti l'integrazione di paste alimentari, ottenute a partire da grano, con materie prime non convenzionali ad alto contenuto proteico: è infatti ben nota la carenza proteica di questo alimento, soprattutto a livello qualitativo. Accanto a questo, un altro problema ha interessato ed interessa ricercatori di tutto il mondo: la possibilità di preparare, a livello industriale, nuovi tipi di pasta a partire da cereali diversi dal grano duro. Questo non solo per l'elevato costo raggiunto da tale materia prima ma soprattutto per permettere l'impiego di altri cereali largamente disponibili e non adeguatamente utilizzati.

Ci si rende conto di come la pasta, data la sua grande diffusione in tutto il mondo, la praticità d'uso, la sua conservabilità e il suo valore alimentare intrinseco (Antognelli, 1980) possa essere utilizzata, con le più svariate

integrazioni, per fornire importantissimi principi nutritivi (proteine, vitamine, ecc.). Verranno ampliati di seguito alcuni dei motivi che spingono all'uso di materie prime alternative per la produzione di pasta alimentare.

1.2.1. Miglioramento nutrizionale

Questo aspetto riguarda principalmente l'aumento del tenore proteico e del contenuto di fibra alimentare, vitamine e sali minerali. Il WHO (*World Health Organization*) e l'FDA (*Food and Drug Administration*) considerano la pasta un ottimo veicolo per l'introduzione di opportuni nutrienti. Infatti, la pasta è stato uno dei primi alimenti autorizzati dall'FDA per l'arricchimento con vitamine e ferro nel 1940. Farine ad alto contenuto proteico possono essere impiegate per aumentare il tenore proteico della pasta dal 10-12% fino al 15% e, nel contempo, migliorare il valore biologico delle proteine e il punteggio chimico, più conosciuto come "chemical score", degli amminoacidi da 35 a più di 70.

Materie prime vegetali molto ricche in proteine possono derivare da soia, pisello, fagiolo, cece, usati sotto forma di farine o concentrati. Anche semi di cotone e il germe di grano, opportunamente privati della loro componente oleaginosa, possono essere impiegati per la produzione della pasta alimentare.

Per ciò che concerne le materie prime di origine animale vanno citati, invece, il latte e i suoi derivati, come latte o siero in polvere, la cui utilizzazione provoca, dato l'alto contenuto in lattosio, uno scadimento delle caratteristiche in cottura della pasta. Al contrario l'integrazione per mezzo di siero-proteine ottenute per ultrafiltrazione del siero di caseificazione è valida sia da un punto di vista nutrizionale che tecnologico; infatti tali proteine sono totalmente coagulabili in fase di cottura, comportando la formazione di un reticolo proteico coadiuvante o sostituito quello del glutine (Resmini *et al.*,

1975). Trovano alcune applicazioni interessanti anche proteine di pesce o derivate dal plasma sanguigno e dal mondo microbico (Pagani, 1986; Pagani *et al.*, 1981). Tuttavia, l'impiego dei sottoprodotti derivanti dall'industria di trasformazione della carne desta ancora molte critiche per i casi di encefalopatia spongiforme bovina (BSE) verificatisi qualche anno fa.

É opportuno sottolineare, naturalmente, che la quantità di farina proteica che può essere aggiunta o sostituita alla semola rappresenta un compromesso tra il miglioramento nutrizionale che si vuole ottenere e l'abbattimento delle caratteristiche organolettiche e sensoriali del nuovo prodotto ottenuto.

Diversi studi sono stati condotti per migliorare sia qualitativamente che quantitativamente il contenuto proteico della pasta mediante l'aggiunta di materie prime alternative di origine vegetale (Bahnassey e Khan, 1986; Bahnassey *et al.*, 1986; Breen, 1977; Haber *et al.*, 1978; Nielsen *et al.*, 1980) o di origine animale (Hanna *et al.*, 1978; Pagani *et al.*, 1981; Resmini *et al.*, 1975; Schoppet *et al.*, 1979).

Allo stesso modo il valore nutrizionale della pasta è stato migliorato attraverso l'aggiunta di vitamine, sali minerali e fibra alimentare (Bahnassey *et al.*, 1986; Knuckles, *et al.* 1997; Marconi *et al.*, 2000).

1.2.2. Uso di materie prime locali

Materie prime tipiche di certe zone e non diffuse uniformemente in tutto il mondo possono essere usate laddove la semola non è disponibile o se il costo di questa ultima diventa un fattore limitante, come può succedere nei paesi in via di sviluppo. Per aiutare tali zone nel 1964 la FAO (*Food and Agriculture Organization*) lanciò un apposito programma, “*Composite Flour Program*”, per favorire l'uso di materie prime locali nella produzione di alimenti con elevati standard qualitativi (De Ruiter, 1979).

L'obiettivo principale del “*Composite Flour Program*” è stato quello di trovare nuove possibili applicazioni per tutte le materie prime, escluso il grano, per la produzione di pane, pasta, biscotti e prodotti simili. Nell'ambito del programma sono state formulate miscele di farine derivate da materie prime autoctone (cassava, tapioca, legumi, miglio, sorgo, mais, riso, ecc.) che presentavano un ottimo valore nutrizionale e una buona attitudine alla trasformazione industriale. In letteratura sono riportati diversi esempi di pasta fatta con queste miscele di farine (Abecassis *et al.*, 1989; Cubadda, 1989; Cubadda e Marconi, 1996; Mestres *et al.*, 1990; Pagani, 1986; Pagani *et al.*, 1981; Taha *et al.*, 1992).

1.2.3. Produzione di pasta senza glutine

In alcuni casi è necessario ricorrere a materie prime non-tradizionali per produrre pasta destinata a consumatori che mostrano sintomi di intolleranza o allergia alle proteine del grano e quindi affetti da celiachia. Questa malattia è causata da una intolleranza alle prolamine (gliadine) presenti nel frumento, nella segale, nell'orzo e triticale che determinano nel tempo un'atrofia dei villi intestinali (Kasarda, 2001). I classici sintomi di questa enteropatia includono: diarrea intermittente, crampi addominali, vomito, perdita di peso e debolezza generale.

L'unico modo per tenere sotto controllo la celiachia è adottare una dieta priva di glutine, in cui sono stati eliminati i cereali sopra citati. Per tale motivo è importante una pasta priva di glutine ottenuta utilizzando cereali che non contengono le proteine responsabili di questa intolleranza o materie prime diverse dai cereali (Abecassis *et al.*, 1989; Bonafaccia e Kreft, 1994; Kwee *et al.*, 1969; Pagani, 1986; Pagani *et al.*, 1981).

1.2.4. Recupero e valorizzazione dei sottoprodotti dei cereali

I sottoprodotti derivanti dalla lavorazione dei cereali sono sempre più al centro dell'attenzione grazie al loro alto contenuto in sostanze, quali l'acido folico, la fibra alimentare (solubile ed insolubile), i tocoferoli, ecc., per le quali sono dimostrati effetti benefici sull'organismo umano e che verranno poi descritti dettagliatamente nel paragrafo successivo. In particolare, sottoprodotti quali il germe di grano, lo strato aleuronico e la crusca derivanti dalla macinazione dei cereali, grani esausti, radici, e lieviti sviluppati nei processi di maltazione, fermentazione e distillazione, possono essere impiegati nella produzione di pasta per arricchire il contenuto di proteine, sali minerali, vitamine e fibra alimentare (Buck *et al.*, 1987; Cara *et al.*, 1992; Pagani *et al.*, 1981; Wu *et al.*, 1987). Per tale motivo, le fasi di trasformazione industriale che portano al recupero di questi componenti nutrizionalmente importanti sono stati ultimamente sottoposti ad un processo di standardizzazione (Cara *et al.*, 1992; Jadhav *et al.*, 1998; Wood, 1996).

In particolare, la crusca è stata una delle prime strutture ad essere stata esaminata a livello microscopico, ma molte delle sue proprietà chimiche e strutturali rimangono ancora scarsamente definite. Nei tessuti che non compongono l'endosperma delle cariossidi dei cereali si possono distinguere ben 11 diverse strutture cellulari caratterizzate ognuna da una particolare composizione chimica, ma tutte ricche in sostanze con notevoli attività funzionali (Fulcher and Rooney Duke, 2002). Tra queste svolge un ruolo fondamentale la fibra alimentare che in diversi studi epidemiologici è stata collegata ad una riduzione dell'incidenza del cancro al colon (Andlauer and Fürst, 1999).

1.2.5. Ricerca di proprietà nutraceutiche

L'effetto nutraceutico, neologismo coniato in assonanza con il termine farmaceutico, a significare la presenza nell'alimento, così come nei farmaci, di principi utili alla salute umana, permette di attribuire all'alimento medesimo il ruolo di funzionale. Un alimento, infatti, è detto funzionale se contiene uno o più componenti che possono fornire un beneficio alla salute umana, al di là del loro tradizionale ruolo nutritivo. Il cresciuto interesse per i cibi funzionali ha fornito una nuova opportunità all'industria alimentare per sviluppare pasta e prodotti a base di cereali alternativi ed innovativi (Wood, 1996).

La pasta rappresenta un ottimo veicolo per assumere ingredienti che mostrano effetti benefici sulla salute umana quali composti della fibra alimentare (β -glucani e galattomannani), acido folico, tocoli e fruttani.

I β -glucani sono i principali costituenti delle pareti cellulari dell'endosperma di orzo e avena che quindi costituiscono un'ottima fonte di fibra alimentare solubile. Diverse ricerche hanno dimostrato l'effetto ipocolesterolemico dei β -glucani nell'uomo e negli animali e l'influenza nell'abbassamento della risposta glicemica post-prandiale (Jadhav *et al.*, 1998). Anche i galattomannani costituiscono una frazione importante della fibra solubile con importanti proprietà funzionali, mostrando effetti ipocolesterolemico e ipolipidemico. Essi risultano particolarmente abbondanti nelle carrube e nei semi guar.

L'acido folico è una molecola complessa che gioca un ruolo essenziale nella formazione del sistema nervoso centrale del feto. Molte ricerche riportano anche che l'introduzione di grossi quantitativi di folato possono ridurre il quantitativo nel sangue di omocisteina, un fattore di rischio per malattie cardiovascolari, e i danni a carico del DNA, responsabili della formazione di tumori. Alimenti naturalmente ricchi in acido folico, il cui uso

dovrebbe essere incentivato, sono le uova, le verdure, il grano integrale e i sottoprodotti della macinazione, in particolare lo strato aleuronico (Fenech *et al.*, 1999).

I fruttani sono un gruppo di polimeri lineari del fruttosio caratterizzati da diversi gradi di polimerizzazione. Ad essi appartengono i frutto-oligosaccaridi (FOS), che presentano bassi gradi di polimerizzazione (2-10), e l'inulina, che invece mostra una struttura più complessa. I primi sono particolarmente abbondanti nelle cipolle, negli asparagi e nel frumento (in particolare nel grano immaturo durante la fase di maturazione lattea), mentre l'inulina è particolarmente abbondante nell'aglio e nelle radici di cicoria. Tali alimenti potrebbero essere definiti come prebiotici visto che gli oligosaccaridi in essi contenuti non sono digeribili dall'intestino umano e quindi stimolano la crescita dei bifidobatteri e dei lattobacilli della flora intestinale. Per l'alto contenuto di questi polimeri, il grano immaturo potrebbe essere impiegato come un ottimo ingrediente funzionale (Bornet, 2001).

I tocoli sono composti bioattivi costituiti da tocoferoli e tocotrienoli. Svolgono un importante ruolo antiossidante, dovuto alla presenza di vitamine E, ed un effetto ipocolesterolemico. I cereali integrali contengono significative quantità di questi composti, infatti, i sottoprodotti derivanti dalla perlatura dell'orzo sono stati impiegati da Marconi *et al.*, (1999) nella formulazione di paste con ottime proprietà funzionali.

1.2.6. Impiego di antichi grani per la produzione di nuovi tipi di pasta

In Europa e negli Stati Uniti sta crescendo l'interesse per l'uso di antichi grani che stanno attirando l'attenzione sia di coltivatori, sensibili a particolari tematiche ambientali, che dei mercati dei cibi cosiddetti "salutistici". La principale caratteristica dei cereali antichi è quella di essere rimasti, per la

maggior parte, al di fuori dei moderni programmi di selezione, ciò ha reso possibile la conservazione delle loro tipiche qualità nutrizionali così come ha limitato la necessità degli interventi agronomici durante la coltivazione.

Questo rinnovato interesse ha portato al tentativo di rivitalizzare la coltivazione dei “frumenti vestiti” che sono caratterizzati da un'elevata rusticità e un'ampia adattabilità ambientale, elementi che consentono, più che agli altri cereali, di competere con le erbe infestanti, di sfruttare al meglio i terreni marginali e poveri, di poter evitare qualsiasi intervento fertilizzante.

Farro è il nome comune con cui in Italia sono chiamati i frumenti vestiti coltivati, che includono tre diverse specie: il farro piccolo (monococco), il farro medio (dicocco) e il farro grande (spelta). Generalmente, il termine farro viene usato per la specie più diffusa in Italia e nel bacino del Mediterraneo, cioè il dicocco. Lo spelta è invece più coltivato nel Nord Europa, mentre il monococco è ancora coltivato in sporadiche superfici. Tutte e tre le specie appartengono alla famiglia delle *Graminaceae* e al genere *Triticum* e possono essere ritenute i cereali più antichi coltivati in Europa. Nelle regioni del Mediterraneo questi cereali hanno rappresentato per centinaia di anni la principale fonte di cibo (Abdel-Aal *et al.*, 1998). I risultati di alcuni studi hanno mostrato come sia possibile usare sia il farro medio che quello grande per la produzione di pasta con performance in cottura molto simili a quella di grano duro (Abdel-Aal *et al.*, 1998; Cubadda *et al.*, 1996; Marconi *et al.*, 1999).

Abdel-Aal *et al.* (1998) hanno ottenuto una pasta di buona qualità utilizzando il grano Khorasan, un'antica specie egiziana nota oggi con il nome commerciale di Kamut. Spesso è stato definito come cereale adatto alla dieta dei celiaci ma, data la sua alta affinità genetica con il frumento, esso dovrebbe essere evitato dalle persone che soffrono di celiachia (Kasarda, 2001).

Amaranto e grano saraceno, invece, possono essere usati senza alcun sospetto per la produzione di prodotti gluten-free o per arricchire il valore

nutrizionale dei prodotti a cui vengono aggiunti grazie all'elevato valore biologico posseduto dalle proteine di questi cereali.

L'Amaranto appartiene alla famiglia delle *Amarantaceae*, che comprende più di 500 specie, e veniva considerato dagli Atzechi un alimento sacro, costituendo la base della loro alimentazione e di quella degli Incas già 5.000 anni fa. Virtualmente dimenticato dopo la conquista spagnola, oggi sta vivendo una rinascita grazie al suo enorme potenziale nutrizionale (Carlsson, 1996). Infatti, comparato ai comuni cereali come mais, grano e riso, l'amaranto presenta un contenuto proteico più elevato ed è molto ricco in lisina, triptofano e metionina (Bressani *et al.* 1987).

Il grano saraceno fa parte della famiglia delle *Polygonaceae* e, a dispetto del nome, non ha nulla a che vedere con il grano. Originario della Cina, è stato introdotto in Europa attraverso la Turchia e la Russia intorno al XIV secolo. Negli ultimi anni l'interesse verso questo particolare cereale è cresciuto soprattutto in Giappone, negli Stati Uniti, in Canada, in Francia, in Italia e nei Balcani, dove ne sono state apprezzate le proprietà nutrizionali e i benefici effetti sulla salute umana. Infatti, secondo Steadman *et al.* (2001), il grano saraceno è ricco in amminoacidi e acidi grassi essenziali e vitamine B1 e B2 mentre, per Matsubara *et al.* (1985), è ricco di elementi minerali essenziali. Come già accennato in precedenza, grazie alla composizione delle sue proteine, caratterizzate dall'assenza delle gliadine del glutine, il grano saraceno si presta alla produzione di alimenti per persone affette da celiachia. Caratteristica che distingue fortemente questo cereale, però, è la presenza di un flavonoide glicosilato, la rutina, che svolge importanti attività antinfiammatorie e risulta molto utile per il trattamento di malattie vascolari causate da una anomala fragilità capillare (Watanabe, 1998). Inoltre, Dietrich-Szostak e Oleszek (1999) aggiungono che il grano saraceno contiene altri flavonoidi come la vitexina, la isovitexina, l'orientina, la isorientina e la quercitina. Secondo gli stessi autori, la parte interna del seme contiene solo la

rutina e la isovexitina mentre nella parte esterna sono presenti tutti e sei i flavonoidi. Questi composti mostrano notevoli proprietà antiossidanti e ciò dimostra che il grano saraceno potrebbe essere impiegato per il trattamento di particolari malattie.

Molti prodotti a base di farina di grano saraceno sono simili tra di loro. La pasta fatta con questo cereale è diffusa in Italia, conosciuta con il nome di “pizzoccheri”, in Giappone, nota come soba, ed in Corea e in Cina, dov’è chiamata “orecchie di gatto”. In letteratura alcuni studi hanno esaminato la possibilità di ottenere pasta da grano saraceno (Bonafaccia e Kreft, 1994; Rayas-Duarte, *et al.*, 1996).

1.3. Nuove formulazioni e nuove tecnologie per l'impiego di materie prime alternative

Pastificare cereali non convenzionali, singolarmente o aggiunti alla semola in miscela, per ottenere prodotti giudicati di buona qualità spesso richiede delle modifiche ai normali processi di produzione (Kent e Evers, 1994). Nello specifico, l’impiego di particolari additivi o la messa a punto di adeguate tecnologie sono necessari per neutralizzare alcuni cambiamenti delle proprietà reologiche causate dalla presenza di nuove materie prime. Quest’ultimo aspetto non verrà preso in considerazione non essendo oggetto specifico di discussione, mentre numerose indicazioni apparse negli ultimi anni in questo settore propongono sostanze la cui azione “coadiuvante” può manifestarsi a livello dell’amido, inibendo il rigonfiamento in fase di cottura o accelerando il fenomeno di gelatinizzazione, oppure a livello delle proteine, facilitando la loro reticolazione (Pagani, 1986; Pagani *et al.*, 1986). Così alcuni autori (Nazarov, 1978) suggeriscono di aggiungere a sfarinati di frumento mono e

digliceridi degli acidi grassi, sostanze in grado di formare complessi con l'amilosio (Mercier *et al.*, 1980) limitandone il passaggio nell'acqua di cottura. Altri, invece, propongono additivi quali carragenine, alginati (Chimirov *et al.* 1981), gomme (Teague *et al.*, 1983), acidi grassi (Niihara *et al.*, 1983) o particolari sali (Chimirov *et al.* 1981). Anche l'acido ascorbico, comportandosi come agente riducente, trova una interessante applicazione inibendo l'attività delle lipossigenasi e delle polifenolossidasi e nello stesso tempo migliorando la resistenza del network glutinino attraverso la formazione di ponti disolfuro (Milatovic, 1985).

Particolari tipi di gomme quali la carbossimetilcellulosa (CMC) e l'idrossimetilcellulosa (HPMC) sono state impiegate come sostituti del glutine per la produzione di prodotti gluten-free a partire da farine di riso fornendo dei risultati molto incoraggianti (Cato *et al.*, 2002).

Come accennato in precedenza, con materie prime povere o addirittura prive di proteine il processo di produzione deve favorire la strutturazione della componente amilacea. A tal scopo, l'aggiunta di una aliquota di farina o amido pregelatinizzato può rappresentare una buona strada per facilitare la formazione di un network che comporta un miglioramento delle proprietà reologiche e della qualità in cottura della pasta (Pagani *et al.*, 1981; Resmini e Pagani, 1983).

1.4. Parametri per stimare la qualità della pasta

Diversi ricercatori si sono cimentati nello studio dei fattori che possono influire sulla qualità della pasta. Insieme alla tecnologia di essiccazione impiegata, le caratteristiche delle materie prime sono da molti autori ritenute di primaria importanza nel determinare la qualità della pasta e molte ricerche

sono state effettuate per trovare le basi scientifiche che spiegherebbero tali relazioni (Menger, 1977; Dexter and Matsuo, 1981; Cubadda, 1987).

I dati disponibili in letteratura confermano che il contenuto e la composizione delle proteine della semola, insieme alla forza del glutine, sono fattori fondamentali per avere pasta di buona qualità (Matweef, 1966; Matsuo e Irvine, 1970; Walsh e Gilles 1971; Matsuo *et al.*, 1972; Grzybowski e Donnelly, 1979).

In generale, anche se si parte da materie prime diverse da quelle tradizionali, per valutare la qualità della pasta alla cottura occorre considerare numerosi parametri tra cui la consistenza, l'elasticità, la viscosità superficiale o collosità, l'assorbimento d'acqua e il grado di rigonfiamento (Manser, 1981).

Tra questi ultimi, è ormai accettato che la texture è uno dei principali criteri per provare la qualità in cottura della pasta. Con tale termine si fa riferimento a tutta una serie di parametri la cui quantificazione consente di valutare la qualità della pasta dopo cottura: forza, consistenza, elasticità, collosità (Matsuo e Irvine, 1969; Walsh, 1971; Voisey e Larmond, 1973; Feillet *et al.*, 1977; D'Egidio *et al.*, 1982). Per la valutazione della texture sono stati messi a punto sia metodi strumentali che tecniche di analisi sensoriale.

Lo strumento ufficialmente raccomandato per le misure di texture è il dinamometro. È andato sempre crescendo, però, l'interesse per l'uso del reometro dinamico per studiare le fondamentali proprietà reologiche della pasta (Navickis *et al.*, 1982; Abdelrchman e Spies, 1986; Dreese *et al.*, 1988).

Anche la tenuta alla cottura è considerato uno degli aspetti più importanti nel valutare le caratteristiche qualitative della pasta alimentare. Questo parametro è tanto migliore quanto minori sono le variazioni nel tempo degli indici meccanici (elasticità, consistenza, ecc.) dopo il punto ottimale di cottura. Malgrado l'ampia letteratura sull'influenza dei diversi costituenti

delle semole sulla qualità tecnologica delle paste alimentari, il problema della resistenza alla cottura presenta ancora degli aspetti non risolti.

Un indice di qualità facilmente valutabile, almeno da parte del consumatore è la collosità: una pasta colloso risulta indubbiamente sgradita per chi la mangia. Infatti, per stimare la collosità della pasta cotta viene usato, con buoni risultati, un panel di assaggiatori addestrati. Tuttavia, la valutazione sensoriale ha lo svantaggio di essere dispendiosa ed impraticabile quando i campioni sono limitati nelle dimensioni o eccessivi nel numero e soprattutto, comporta la notevole difficoltà di standardizzazione fra i vari laboratori e Paesi. Da qui l'esigenza degli studiosi di mettere a punto metodi strumentali più rapidi, meno laboriosi e soprattutto più oggettivi anche se, nonostante i diversi tentativi, i risultati più attendibili rimangono quelli ottenuti con il panel test.

Il primo metodo strumentale per la misura della collosità fu messo a punto da Voisey *et al.*, (1978) e fu successivamente modificato da Dexter *et al.*, (1983). L'analizzatore era costituito da un Instron Universal, strumento in grado di quantificare l'adesività della pasta considerando la forza che si oppone alla risalita di uno dei due bracci dopo compressione del campione.

A livello industriale, va citata la lunga tradizione dell'industria pastaia italiana; ancora oggi è largamente accettata l'analisi sensoriale. Come già accennato sopra, quest'analisi consiste nel sottoporre i campioni di pasta all'esame di un panel di giudici addestrati, i quali danno un giudizio organolettico sulla base dei parametri odore, aspetto, collosità, consistenza, elasticità, attribuendo un punteggio per ognuna di queste caratteristiche. Il punteggio totale indica la qualità organolettica complessiva della pasta. L'attribuzione dei punteggi può risentire della soggettività del giudice che li ha espressi, ma attuando alcuni accorgimenti, come le giuste condizioni ambientali, la corretta definizione delle caratteristiche e quindi il buon

addestramento dei giudici, il punteggio finale ottenuto riflette, con buona approssimazione, le reali caratteristiche qualitative del prodotto.

1.5. Modeling

Il modello matematico impiegato nel presente lavoro è servito per valutare il grado di rilascio delle deformazioni residue presenti nei campioni di spaghetti ottenuti a partire da materie prime non-tradizionali. Tale approccio è simile a quello impiegato da Del Nobile e Massera (2002) su spaghetti di grano duro.

In letteratura è stato spesso riportato che le deformazioni residue, o stress residui, sono i principali responsabili delle rotture a cui possono andare incontro gli spaghetti secchi (Adrieu *et al.*, 1988; Itaya *et al.*, 1995; Litchfield e Okos, 1988). Queste deformazioni si formano durante il processo di produzione degli spaghetti e la loro presenza è legata al fatto che la fase proteica continua della matrice è congelata in uno stadio di non equilibrio. In particolare, è deformata lungo la direzione assiale a causa dell'allineamento delle macromolecole indotto dagli sforzi trasversali che si verificano durante l'estrusione del prodotto (Okamoto *et al.*, 1995). Gli stress residui originano anche durante la fase di essiccamento, sia per la presenza di un gradiente di concentrazione d'acqua lungo la sezione trasversale dello spaghetti e sia per la natura viscoelastica della pasta (Itaya *et al.*, 1995; Litchfield e Okos, 1988).

L'evidenza sperimentale che giustifica la presenza degli stress residui è data dal fatto che l'espansione dello spaghetti in cottura è anisotropa cioè, con l'idratazione, il diametro aumenta più della lunghezza e solo quando il core scompare, lo spaghetti diventa omogeneo rendendo costante il valore del rapporto delle due grandezze.

Il metodo impiegato per determinare il rilassamento degli stress residui si basa sulla valutazione delle modificazioni delle dimensioni subite dallo spaghetti durante la fase di idratazione. In particolare, la mobilità delle macromolecole è più alta nello stato idratato che in quello secco per cui il processo di rilassamento delle macromolecole è più veloce nello stato idratato. Quando idratata, la matrice viene liberata dall'orientazione a cui era sottoposta e tende a tornare nella sua posizione di equilibrio, secondo un meccanismo noto come “*recovering*”, cioè tendenza a riassumere la posizione iniziale dopo aver subito un allungamento, permettendo la valutazione degli stress residui presenti nel campione.

Come conseguenza del rilassamento degli stress accumulati si ha una progressiva riduzione della lunghezza della matrice macromolecolare; nel complesso, però, durante l'idratazione, la lunghezza degli spaghetti può considerarsi sempre in aumento, anche quando la matrice si rilassa, perchè tale recovering è controbilanciato dall'assorbimento di acqua che provoca, invece, un aumento della lunghezza dello spaghetti. Lo stato di non equilibrio del campione secco è stato preso in considerazione introducendo la grandezza L_0 , o lunghezza di equilibrio del campione, che rappresenta la lunghezza dello spaghetti qualora fossero assenti gli stress residui. L_0 , quindi, dipende solo dal tipo e dal numero di forze interne che agiscono sulle macromolecole. Al diminuire di tali forze la matrice si può muovere liberamente verso il suo stato di equilibrio, cioè libero da deformazioni, permettendo a L_0 di diminuire.

Il modello matematico impiegato per descrivere la cinetica di cambiamento delle dimensioni dello spaghetti si basa sul fatto che durante l'idratazione è possibile distinguere una prima fase in cui all'interno dello spaghetti esiste una linea di discontinuità che separa una zona esterna, rigonfia per l'assorbimento dell'acqua ed in cui la concentrazione di acqua è uniforme e costante, da una centrale, il core, in cui l'idratazione ancora non è avvenuta e la concentrazione di acqua è pari a zero. In questa prima fase la

regione esterna ha una lunghezza, $L_0(t)$, uguale a L_0 più una quantità che dipende dalla quota di acqua penetrata nella matrice, mentre il core interno dovrebbe mantenere la sua lunghezza iniziale, L_I . Ciò porta al risultato che la regione interna è stirata da quella esterna che a sua volta risulta compressa dal core interno. Quindi, la lunghezza effettiva del campione, $L(t)$, può essere valutata scrivendo un bilancio di forze che agiscono sul campione lungo la direzione longitudinale ed imponendo che le regioni esterna ed interna abbiano la stessa lunghezza:

$$L(t) = \frac{\frac{A_I E_I}{L_I} + \frac{A_0 E_0}{L_0(t)}}{\frac{A_I E_I}{L_I} + \frac{A_0 E_0}{L_0(t)}} \quad (\text{E.1})$$

Nel derivare l'equazione (E.1) non è stata presa in considerazione l'influenza della componente radiale del tensore degli sforzi su quella longitudinale. Inoltre, è stato assunto che sia la regione interna che quella esterna si comportino come dei solidi elastici puri. Per valutare $L(t)$ occorre determinare le aree delle regioni interna ed esterna, nonché $L_0(t)$.

Assumendo che nella miscelazione di acqua e pasta i volumi sono additivi (Del Nobile e Massera, 2000) e che la penetrazione dell'acqua causa una espansione isotropa della matrice, per $L_0(t)$ è possibile ricavare la seguente relazione:

$$L_0(t) = L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \quad (\text{E.2})$$

L'area della regione interna può essere facilmente ottenuta scrivendo l'equazione del bilancio di massa dell'acqua assorbita:

$$c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}}) = c^* \rho_{\text{pasta}} [(\pi R_I^2 L_I) - (\pi r^2(t) L(t))] \quad (\text{E.3})$$

Arrangiando la (E.3) si ottiene:

$$A_I = \frac{\left(\pi R_I^2 L_I - \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\rho_{\text{pasta}} c^*} \right)}{L(t)} \quad (\text{E.4})$$

Un altro modo per scrivere l'equazione del bilancio di massa dell'acqua assorbita è:

$$c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}}) = c_2^* [\pi (R^2(t) - r^2(t)) L(t)] \quad (\text{E.5})$$

Arrangiando (E.5) si ottiene:

$$A_O = \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{c_2^* L(t)} \quad (\text{E.6})$$

c_2^* è legato a c^* attraverso la seguente relazione:

$$c_2^* = \frac{c^* \rho_{\text{pasta}} \rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{water}} + c^* \rho_{\text{pasta}}} \quad (\text{E.7})$$

Sostituendo l'equazione (E.7) nella (E.6) si ottiene:

$$A_O = \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\frac{c^* \rho_{\text{pasta}} \rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{water}} + c^* \rho_{\text{pasta}}} L(t)} \quad (\text{E.8})$$

Sostituendo le equazioni (E.2), (E.4) e (E.8) nella equazione (E.1) si ottiene:

$$\begin{aligned}
 L(t) = & \left(\frac{\left(\pi R_I^2 L_I - \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\rho_{\text{pasta}} c^*} \right)}{L(t)} \frac{E_I}{E_O} + \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\frac{c^* \rho_{\text{pasta}} \rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{water}} + c^* \rho_{\text{pasta}}} L(t)} \right) / \\
 & / \left(\left(\frac{\left(\pi R_I^2 L_I - \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\rho_{\text{pasta}} c^*} \right)}{L(t)} \frac{E_I}{E_O} / L_I \right) + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\frac{c^* \rho_{\text{pasta}} \rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{water}} + c^* \rho_{\text{pasta}}} L(t)} / L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \right) \right) \quad (E.9)
 \end{aligned}$$

Risolvendo l'equazione (E.9) rispetto a $L(t)$ si ottiene:

$$\begin{aligned}
 L(t) = & \left(- \left[\left(\frac{E_I}{E_O} \frac{1 - \frac{c(t)}{c^*}}{L_I \frac{1}{c^*} + \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}}} \right) - c(t) \right] / \frac{2c(t)}{L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1}} \right) + \\
 & + \left(\sqrt[3]{ \left[\left(\frac{E_I}{E_O} \frac{1 - \frac{c(t)}{c^*}}{L_I \frac{1}{c^*} + \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}}} \right) - c(t) \right] + \frac{4c(t) \frac{E_I}{E_O} \frac{1 - \frac{c(t)}{c^*}}{L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \frac{1}{c^*} + \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}}}}{L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \frac{1}{c^*} + \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}}}} \right) /
 \end{aligned}$$

$$\left/ \frac{2c(t)}{L_0 \sqrt[3]{c^* \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1}} \right) \quad (\text{E.10})$$

Il valore di $D(t)$ può essere facilmente ottenuto dalla (E.8):

$$D(t) = 2 \sqrt{r^2(t) + \frac{c(t)(\pi R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\pi \frac{c^* \rho_{\text{pasta}} \rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{water}} + c^* \rho_{\text{pasta}}} L(t)}} \quad (\text{E.11})$$

dove:

$$r(t) = \sqrt{\frac{\left(R_I^2 L_I - \frac{c(t)(R_I^2 L_I \rho_{\text{pasta}})}{\rho_{\text{pasta}} c^*} \right)}{L(t)}}$$

Nella seconda fase del processo d'idratazione, quando si osserva la scomparsa del core interno, il campione può recuperare la sua lunghezza di equilibrio, L_0 , ed il suo diametro, D_0 . Da questo punto in poi, i valori di queste grandezze sono date dalle seguenti relazioni:

$$L(t) = L_0 \sqrt[3]{c(t) \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \quad (\text{E.12})$$

$$D(t) = 2 \sqrt{\frac{R_I^2 L_I}{L_0}} \sqrt[3]{c(t) \frac{\rho_{\text{pasta}}}{\rho_{\text{water}}} + 1} \quad (\text{E.13})$$

Per risolvere le equazioni precedenti, la funzione $c(t)$ deve essere determinata. Per valutare teoricamente $c(t)$, fenomeni quali la diffusione dell'acqua, la cinetica di fusione dei cristalli di amido ed il tasso di rilassamento della matrice (Del Nobile e Massera, 2000) dovrebbero essere presi in considerazione. Lo sviluppo di tale modello, però, va oltre l'obiettivo del presente lavoro, per cui è stato adottato un approccio empirico impiegando la seguente relazione:

$$c(t) = A_1 \left\{ 1 + \sum_{n=0}^{n=\infty} \left[\frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(-A_2 (2n+1)^2 t^{A_3}\right) \right] \right\} \quad (\text{E.14})$$

In definitiva, attraverso le equazioni (E.10)-(E.13), è possibile valutare la cinetica di cambiamento delle dimensioni del campione durante il primo ed il secondo stadio del processo d'idratazione.

2. OBIETTIVO DEL LAVORO

La possibilità di utilizzare materie prime diverse dalla semola nella produzione di pasta non convenzionale di elevata qualità rappresenta una problematica di estremo interesse sia dal punto di vista industriale che scientifico. Come per la pasta di grano duro, la qualità commerciale del prodotto ottenuto con sfarinati alternativi è legata essenzialmente alla fragilità della pasta secca e al suo comportamento in cottura. Tuttavia, la scarsa disponibilità di informazioni relative all'influenza della composizione delle materie prime sui fenomeni chimico-fisici che avvengono in cottura e sulla formazione della struttura non consente di avere indicazioni complete sulla qualità della pasta ottenuta e questo limita la capacità di gestire l'innovazione del prodotto.

L'obiettivo di questo lavoro è quello di valutare la possibilità di impiego di alcune materie prime non convenzionali quali grano saraceno e crusca di grano duro nella produzione di spaghetti.

A tale scopo è necessario ricercare informazioni oggettive sulla qualità della pasta attraverso lo studio della cinetica di idratazione in cottura e sovracottura, così da caratterizzare il contributo dei singoli sfarinati alla performance di questo nuovo prodotto alimentare nelle possibili condizioni di consumo. Determinando direttamente la variazione di peso, lunghezza e diametro e adattando ai dati sperimentali un modello matematico precedentemente validato per la previsione della cinetica di idratazione di spaghetti di grano duro (Del Nobile e Massera, 2002) è possibile ottenere informazioni legate al grado di avanzamento dei principali fenomeni coinvolti nel processo di cottura (idratazione, gelatinizzazione dell'amido, rilassamento della matrice proteica).

Per determinare la qualità della pasta è inoltre necessario indagare alcuni parametri che influenzano la texture del prodotto (Manser, 1981). Quindi, sono state monitorate le variazioni in cottura di alcune proprietà meccaniche quali il modulo elastico di allungamento e la collosità superficiale ritenute direttamente correlate alla qualità sensoriale degli spaghetti idratati.

Infine, l'impiego di una tecnica di indagine non strumentale come l'analisi sensoriale è risultato necessario per la valutazione del giudizio organolettico complessivo dei campioni oggetto di studio.

3. MATERIALI E METODI

3.1. Preparazione dei campioni di pasta

I campioni di spaghetti impiegati per la sperimentazione, differenti per la composizione ed il tipo di materie prime, sono stati prodotti con un impianto pilota del Co.Ri.Al. (Barilla G.&R. Fratelli S.p.A., Foggia). In particolare, sono state impiegate 3 tipologie di sfarinati:

- semola di grano duro, avente tenore proteico (13,5% su t.q.) e contenuto in glutine (12,0% su t.q.) simile a quelli delle semole comunemente utilizzate nella pastificazione industriale;
- sfarinato di grano saraceno, ottenuto per macinazione con molino Bülher MLU di granella di grano saraceno commerciale (*Fagopyrum esculentum*) opportunamente decorticata (proteine 12,4% su t.q.)
- crusca, ottenuta per abrasione di cariossidi di grano duro e successiva setacciatura al fine di recuperare gli strati cruscali più interni ed intimi allo strato aleuronico. Il prodotto ottenuto era caratterizzato da un contenuto in proteine pari al 18% s.s., fibra 35% s.s. e ceneri 7% s.s.

Tali sfarinati sono stati impiegati con quantità variabili in diverse formulazioni al fine di valutare l'influenza sulle caratteristiche meccaniche del prodotto finito.

Per tutte le diverse formulazioni, dopo una opportuna miscelazione, l'impasto, ottenuto previa aggiunta di acqua, è stato sottoposto ad estrusione, utilizzando una trafilatura in bronzo e teflon con fori da 1,7 mm di diametro. Gli

spaghetti così ottenuti sono stati essiccati con un ciclo che prevedeva 1 ora ad 88-89°C e 4 ore a 82°C.

Nel complesso sono state prodotte 9 tipologie di spaghetti (Tabella 2) che sono state confrontate con uno standard di riferimento ottenuto impiegando semola di grano duro. In tal modo, è stato possibile valutare gli effetti dell'aggiunta di materie prime non-tradizionali sulla qualità della pasta in cottura e sovracottura.

Formulazione	CTRL	661	662	663	664	665	666	667	668	669
Sfarinati										
% grano duro	100	80	70	60	75	65	55	70	60	50
% grano saraceno	-	10	20	30	10	20	30	10	20	30
% crusca	-	10	10	10	15	15	15	20	20	20

Tabella 2. Formulazioni impiegate per la produzione delle diverse tipologie di pasta.

3.2. Cinetica di idratazione in cottura e sovracottura

Per ciascuna tipologia di spaghetti, l'assorbimento di acqua è stato descritto in termini di aumento del peso, della lunghezza e del diametro durante cottura e sovracottura, fino a un tempo massimo di 20 minuti.

Le prove di idratazione sono state eseguite su spaghetti tagliati in pezzi della lunghezza di circa 40 mm immersi singolarmente in tubi da batteriologia contenenti circa 9 ml di acqua distillata precedentemente equilibrata a 100°C in un bagno termostatico (Haake C40P, Vreden, Germania) (Foto 1) contenente acqua distillata e glicole etilenico, per evitarne la rapida evaporazione.



Foto 1. Bagno termostatico.

Per l'operazione di taglio è stato utilizzato un seghetto a lama circolare (0,2 mm di spessore) (Foto 2).



Foto 2. Seghetto.

I campioni tagliati venivano sottoposti, prima dell'idratazione, a determinazione del peso mediante una bilancia analitica (Mettler HK 60), della lunghezza con un calibro (precisione di $1/20$ mm) (Foto 3) e del diametro per mezzo di un catetometro (Galileo, Firenze, Italia, accuratezza $1/760$ mm) (Foto 4).

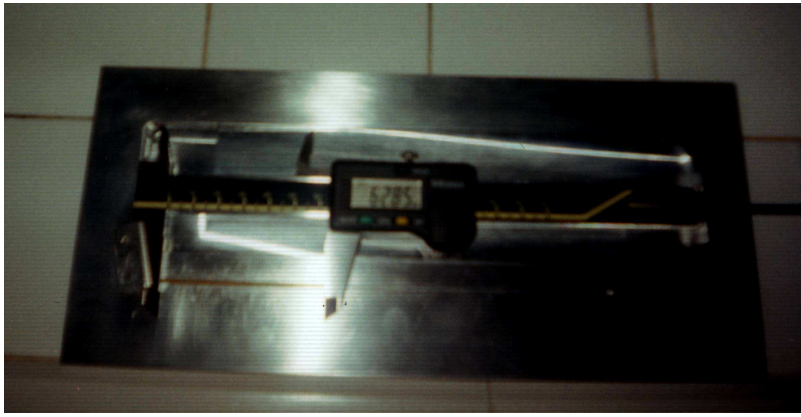


Foto 3. Calibro.



Foto 4. Catetometro.

Dopo ciascuna prova di idratazione, condotta a tempi prefissati (ogni 30 s per i primi 5 min, ogni minuto fino 12 min, a 7.5 e 8.5 min e ogni 2 minuti fino a 20 min), gli spaghetti venivano recuperati dai tubi, rapidamente sgrondati e nuovamente sottoposti a misurazione prima del peso, poi della lunghezza e infine del diametro, con gli strumenti di cui sopra, ai fini della valutazione dell'assorbimento di acqua.

Per una maggiore attendibilità delle misure, per ogni tempo, sono state compiute cinque ripetizioni dalle quali è stato ricavato il valore medio e la deviazione standard.

3.3. Determinazione del tempo ottimale di cottura

Il tempo ottimale di cottura è stato determinato valutando la scomparsa del core. Per questa prova, 80 g di spaghetti opportunamente tagliati (lunghezza 13 cm) sono stati immersi in un recipiente contenente 1300 ml di acqua distillata a 100°C.

Gli spaghetti sono stati recuperati a partire da 5 minuti di cottura e ad intervalli regolari di un minuto. La scomparsa del core è stata valutata comprimendo ciascun spaghetti tra due vetrini e valutando l'effettiva riduzione della parte dura all'interno dello spaghetti con l'aumentare del tempo di idratazione. Si è potuto dunque valutare il punto ottimale di cottura per ciascuno delle diverse formulazioni.

3.4. Modulo elastico in trazione

Per determinare il modulo elastico (E_c) sono stati utilizzati campioni di spaghetti di circa 25 mm di lunghezza. Le estremità sono state opportunamente smaltate per ottenere l'irrigidimento delle parti terminali necessario per consentire lo svolgimento dei test meccanici di trazione dopo la cottura. Ciascun campione è stato immerso singolarmente in tubi da batteriologia contenenti circa 10 ml di acqua distillata precedentemente equilibrata a 100°C (Haake C40P, Vreden, Germania) (Foto 1). Le prove sono state condotte a diversi tempi di cottura: 7, 7.5, 8, 8.5, 9, 10, 11 e 12 minuti. A cottura ultimata, i campioni sono stati rimossi dal tubo, rapidamente drenati e sottoposti a test di trazione utilizzando un Dynamic Mechanical Analyzer (DMA-Q 800, TA Instruments, New Castle, DE) (Foto 5) ottenendo una

curva di sforzo deformazione. Le prove sono state fatte a temperatura ambiente, utilizzando un pre-carico di 10^{-2} N e una rampa di forza di 0.2 N/min. Ec è stato determinato dalla pendenza iniziale della curva di sforzo-deformazione, utilizzando un'equazione esponenziale adatta a descrivere tale curva. Per ogni tempo di cottura sono state fatte tre ripetizioni.



Foto 5. DMA - Q 800.

3.5. Collosità

La valutazione della collosità superficiale è stata condotta impiegando 8 spaghetti per ciascuna determinazione. Le condizioni di preparazione e di cottura dei singoli campioni sono state analoghe a quelle impiegate per la definizione del modulo elastico. La misura è stata condotta utilizzando un reometro rotazionale (ARES, TA Instruments, New Castle, DE) (Foto 6), munito di piatti paralleli (25mm di diametro). Per permettere un maggiore contatto tra il piatto superiore e la superficie del campione, è stata applicata una forza di 100gmf per 45s. Dato che la collosità è influenzata dalla velocità della sonda, la velocità stessa di risalita del pistone è stata fissata a 0.1mm/sec. La collosità è stata stimata come forza normale, espressa in N,

necessaria per distaccare il pistone dal campione. Per ogni tempo di cottura sono state compiute tre ripetizioni.



Foto 6. Reometro rotazionale ARES.

3.6. Panel test

I panel test sono stati effettuati da un personale altamente specializzato presso i laboratori della Barilla (Parma). Su ogni campione di spaghetti, al punto di cottura ottimale, sono stati valutati l'ammassamento, l'adesività (entrambi indici di collosità) ed il nervo su una scala di giudizio da 10 a 90.

3.7. Analisi statistica

I dati sono stati elaborati sfruttando l'Analisi in Componenti Principali (ACP) e la funzione di raggruppamento con il metodo delle k-medie impiegando il software SPSS 12.0.1 (The Apache Software Foundation).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Caratteristiche chimiche degli sfarinati impiegati per la produzione dei campioni di spaghetti

Gli spaghetti utilizzati in questa sperimentazione differiscono tra loro per la diversa formulazione della materia prima utilizzata. Gli sfarinati impiegati, grano duro, grano saraceno e crusca, mostrano un diverso contenuto proteico e questa diversità si riflette analogamente nei campioni di spaghetti in funzione della diversa percentuale di sfarinato impiegato (Tabella 3). Considerando praticamente assente o trascurabile il contenuto di glutine nel grano saraceno e nella crusca si può ritenere la semola unica fonte di proteine glutiniche, ciò spiega la diversità nei valori di tenore glutinico riportati nella tabella seguente.

	<i>CTRL</i>	<i>661</i>	<i>662</i>	<i>663</i>	<i>664</i>	<i>665</i>	<i>666</i>	<i>667</i>	<i>668</i>	<i>669</i>
<i>% Tenore proteico</i>	13,5	13,8	13,7	13,6	14,1	14,0	13,8	14,3	14,2	14,1
<i>% Tenore glutinico</i>	12,0	9,6	8,4	7,2	9,0	7,8	6,6	8,4	7,2	6,0

Tabella 3. Tenore proteico e glutinico dei campioni impiegati nella sperimentazione.

4.2. Risultati del panel sensoriale

I risultati del panel sensoriale (Tabella 4) eseguito sugli spaghetti dopo cottura, hanno messo in luce differenze più o meno grandi tra i campioni analizzati. Una prima evidenza è che l'aggiunta di grano saraceno e crusca nella formulazione determina una diminuzione del grado di ammassamento e

di adesività nonché un miglioramento della consistenza. Infatti, a tutti i campioni sono stati assegnati dei punteggi sensoriali maggiori rispetto a quelli avuti dal controllo.

Ammassamento ed adesività sono due parametri legati alla quantità di acqua assorbita dalla pasta durante la cottura. L'assorbimento avviene essenzialmente a carico dell'amido determinando poi i fenomeni di solubilizzazione dell'amilosio nell'acqua di cottura e la presenza di amilopectina sulla superficie della pasta, quest'ultimo in particolare è da collegare alla collosità della pasta. L'aumento degli indici su citati può essere imputato, da una parte, alla presenza di una maggiore quantità di amido resistente, che risulta meno disponibile all'imbibizione, proveniente dal grano saraceno (Skrabanja *et al.*, 2001), dall'altra ad una diminuzione del contenuto complessivo di amido rispetto al controllo in quanto parte della semola nei campioni è sostituita dalla crusca in cui si ritrova più fibra grezza.

Il miglioramento del valore di consistenza, non trovando riscontro con il minore tenore glutinico dei campioni rispetto al controllo (Tabella 3), può essere giustificato grazie alla maggiore tendenza alla retrogradazione riconosciuta all'amido del grano saraceno (Skrabanja e Kreft, 1998), fenomeno che migliora la reticolazione del materiale amilaceo e fornisce una struttura più compatta alla matrice che compensa la parziale mancanza del network glutinico.

Osservando le differenze all'interno dei campioni si può notare come il solo aumento del quantitativo di crusca non determina un miglioramento delle caratteristiche sensoriali percepite dagli assaggiatori mentre si può riscontrare un legame positivo tra il quantitativo di grano saraceno e il punteggio sensoriale. Infatti, i campioni 666 e 669, quelli con il più alto contenuto di grano saraceno, mostrano la combinazione più alta di indici sensoriali.

	<i>CTRL</i>	<i>661</i>	<i>662</i>	<i>663</i>	<i>664</i>	<i>665</i>	<i>666</i>	<i>667</i>	<i>668</i>	<i>669</i>
<i>Ammassamento</i>	65	75	80	80	80	75	80	75	80	85
<i>Adesività</i>	65	75	80	80	80	75	85	75	80	80
<i>Consistenza</i>	70	75	75	75	75	75	80	75	75	80

Tabella 4. risultati del panel sensoriale su una scala di giudizio da 10 (pessimo) a 90 (ottimo).

4.3. Cinetiche di idratazione in fase di cottura e di sovracottura

Le prove di idratazione sono state eseguite per valutare le modificazioni subite dalle dimensioni dello spaghetti al fine di impiegare il modello descritto nel paragrafo 1.5. Le cinetiche sono state condotte a 100°C perché è a tale temperatura che le molecole mostrano la maggiore mobilità potendosi spostare più rapidamente e facilmente verso uno stato di equilibrio conformazionale rilasciando gli stress residui acquisiti durante la produzione. Inoltre, i test sono stati realizzati con un tempo di idratazione massimo di 20 minuti per simulare sia ciò che avviene durante la cottura che la sovracottura.

In particolare, sono stati monitorati il peso, la lunghezza e il diametro dei campioni di spaghetti ed i risultati sono stati espressi in termini di rapporto tra la variazione dei valori letti al tempo t e il valore al tempo 0 (dello spaghetti crudo). Le Figure 1-3 riportano l'evoluzione dei parametri predetti in funzione del tempo di cottura di alcuni campioni, il 661 e il 669, e degli spaghetti di sola semola.

Gli andamenti di $\Delta P/P_0$, $\Delta D/D_0$ e $\Delta L/L_0$ sono risultati sostanzialmente simili nei diversi campioni di spaghetti e nel controllo. Specificamente per peso e lunghezza, però, si sono riscontrate delle differenze rispetto allo standard di riferimento essendo le variazioni dei campioni arricchiti con grano saraceno e crusca più contenute. Tuttavia, nessuna considerazione di rilievo si

è potuta fare per le singole formulazioni perché non si sono riscontrate delle diversità significative.

In particolare, l'aumento di peso dovuto all'assorbimento di acqua durante le fasi di cottura e sovracottura è pressoché costante. Col procedere della cottura, inoltre, è possibile ipotizzare la presenza di un fronte mobile in direzione centripeta che separa una zona esterna dello spaghetti, già idratata, da una interna, il core, che mantiene ancora le condizioni iniziali. Questa situazione può essere confermata dall'osservazione delle curve relative alla variazione di diametro e lunghezza. Prima del tempo ottimale di cottura, infatti, la presenza del core non ancora idratato limita l'allungamento dello spaghetti, a favore di un aumento sostanziale del diametro. Successivamente, in fase di sovracottura, la completa idratazione dello spaghetti e la conseguente scomparsa del core consentono un più veloce allungamento, mentre il diametro non subisce più delle variazioni significative.

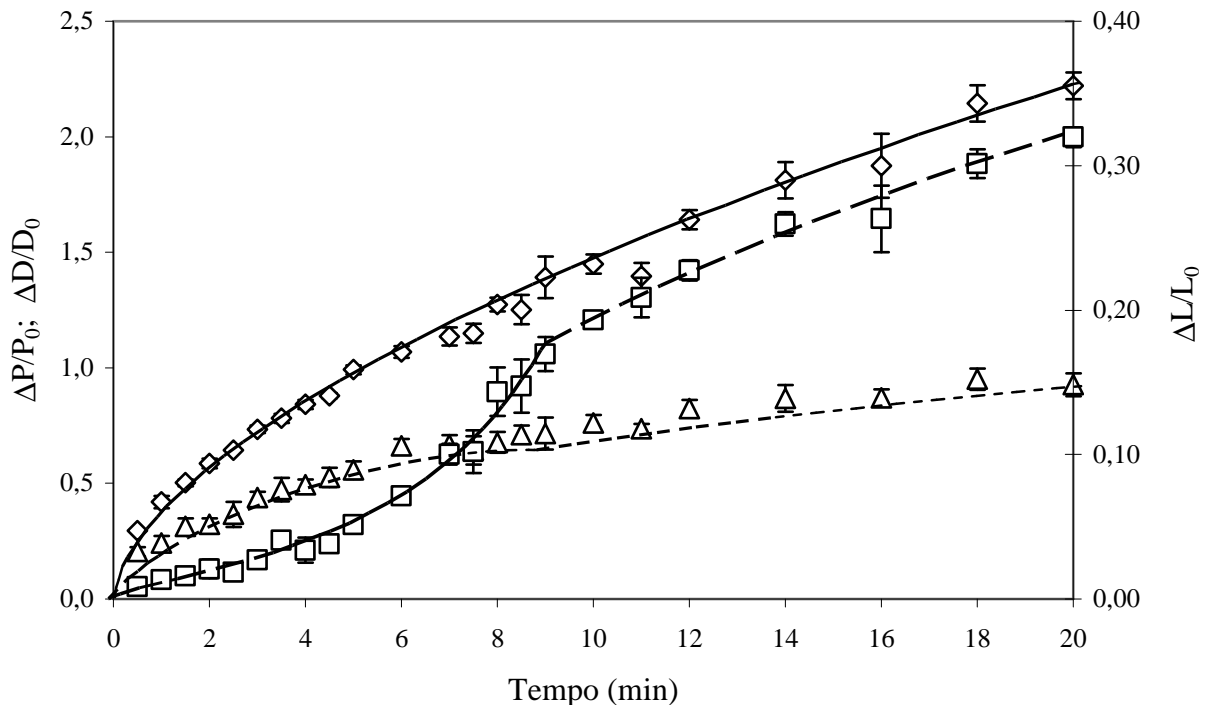


Figura 1. Evoluzione dei valori di $\Delta P/P_0$, $\Delta D/D_0$ e $\Delta L/L_0$ del campione di controllo. (\diamond) $\Delta P/P_0$; (\triangle) $\Delta D/D_0$; (\square) $\Delta L/L_0$. (—) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta P/P_0$; (---) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta D/D_0$; (- -) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta L/L_0$.

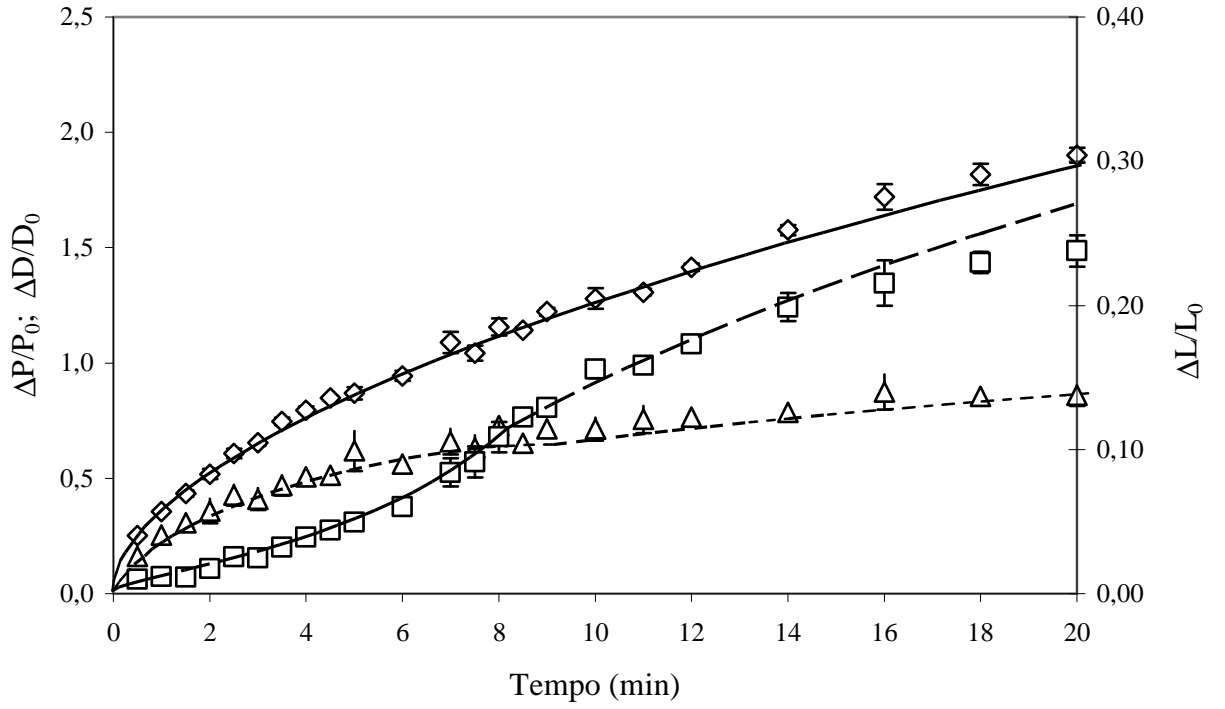


Figura 2. Evoluzione dei valori di $\Delta P/P_0$, $\Delta D/D_0$ e $\Delta L/L_0$ del campione 661. (\diamond) $\Delta P/P_0$; (\triangle) $\Delta D/D_0$; (\square) $\Delta L/L_0$. (—) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta P/P_0$; (---) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta D/D_0$; (- - -) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta L/L_0$.

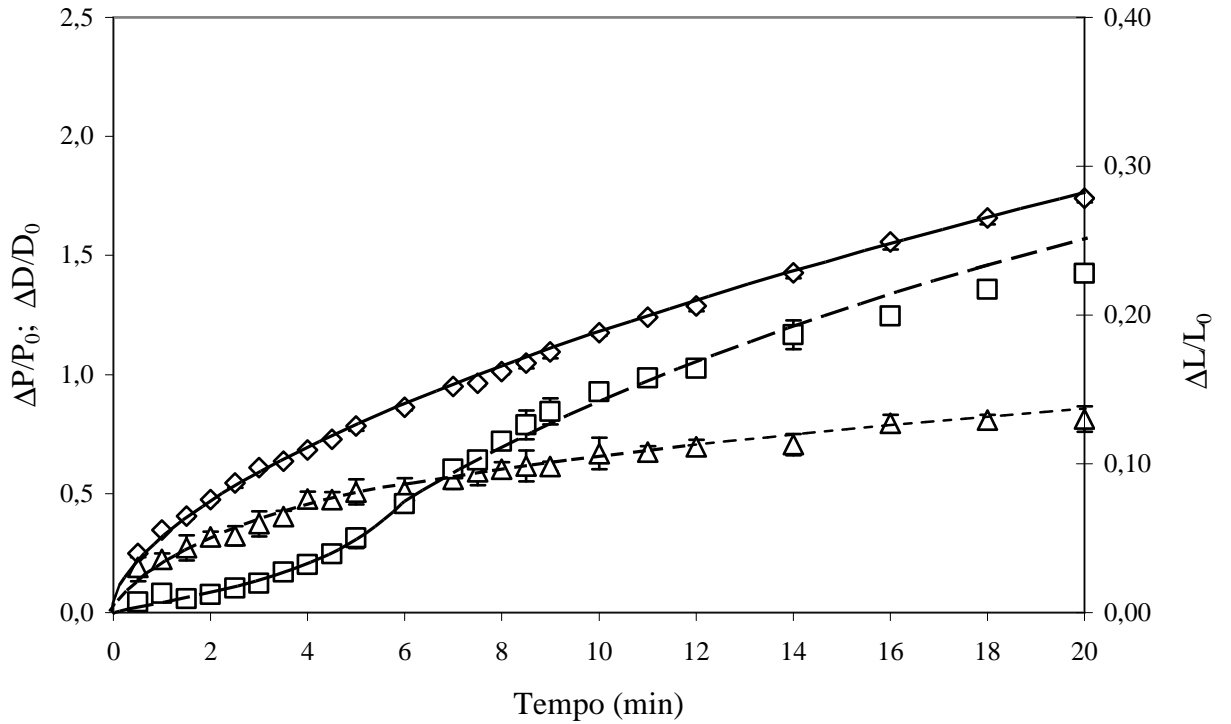


Figura 3. Evoluzione dei valori di $\Delta P/P_0$, $\Delta D/D_0$ e $\Delta L/L_0$ del campione 669. (\diamond) $\Delta P/P_0$; (\triangle) $\Delta D/D_0$; (\square) $\Delta L/L_0$. (—) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta P/P_0$; (---) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta D/D_0$; (- - -) best fit del modello ai dati relativi a $\Delta L/L_0$.

Seguendo l'andamento del valore di $\Delta L/L_0$ è inoltre possibile calcolare teoricamente il tempo ottimale di cottura dello spaghetti corrispondente al momento in cui il core si presenta non come corpo unico ma come alternanza di frammenti ancora non completamente idratati. Questa situazione si osserva sul grafico nel punto in cui c'è un cambio di pendenza della curva. I tempi teorici, riportati in Tabella 5, trovano corrispondenza con quelli reali valutati con il metodo del vetrino.

	<i>CTRL</i>	<i>661</i>	<i>662</i>	<i>663</i>	<i>664</i>	<i>665</i>	<i>666</i>	<i>667</i>	<i>668</i>	<i>669</i>
<i>Tempo ottimale di cottura teorico (min)</i>	9,2	8,5	9	8	7,8	7	7	6,8	6	6

Tabella 5. Tempo ottimale di cottura calcolato teoricamente dalle variazioni di $\Delta L/L_0$ ai diversi tempi di cottura.

4.4. Elaborazione matematica dei dati delle cinetiche di idratazione

Uno dei fenomeni coinvolti nel processo di idratazione degli spaghetti è il rilascio dei cosiddetti “stress congelati” la cui presenza e l'entità con cui vengono rilasciati dipendono essenzialmente dalla matrice stessa della pasta. Il suddetto fenomeno può essere quantificato attraverso l'adattamento del modello matematico descritto in precedenza nel paragrafo 1.5 ai dati sperimentali ottenuti dalle cinetiche di idratazione. L'elaborazione matematica dei dati ci consente, così, di valutare e confermare gli effetti indiretti della materia prima sulla qualità della pasta, dato che gli stress residui possono essere collegati alla suscettibilità alla rottura mostrata dagli spaghetti. Inoltre, è possibile ricavare informazioni oggettive su altri fenomeni coinvolti nel processo di cottura, quali idratazione e

gelatinizzazione dell'amido, in modo da caratterizzare il contributo delle singole materie prime alle performance in cottura dello spaghetti.

Le Figure 1-3 riportano oltre ai punti sperimentali anche le curve risultanti dall'adattamento del modello ai dati stessi. La bontà del fitting, ossia il livello di adattamento ai dati sperimentali, è stata valutata in termini di errore percentuale $E\%$ (Boquet *et al.*, 1978):

$$E\% = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \frac{|M_i - M_p|}{M_i}$$

dove M_i è il valore sperimentale, M_p è il valore previsto e N_{exp} è il numero di esperimenti. I valori di $E\%$ riscontrati per i diversi campioni (Tabella 6) indicano che il modello utilizzato si è adattato in modo soddisfacente i dati sperimentali. Nella stessa tabella sono anche riportati i parametri del modello (c^* , L_0 e E_l/E_0) ottenuti dall'adattamento ai dati sperimentali. Dei tre parametri, L_0 è sicuramente quello fisicamente più significativo essendo relazionato alla quantità di deformazioni residue rilasciate (definita come $L_l - L_0$), infatti rappresenta la reale lunghezza dello spaghetti in assenza di stress congelati. Del Nobile e Massera (2000) hanno dimostrato la corrispondenza esistente tra L_0 e il grado di gelatinizzazione dell'amido presente nella pasta permettendo così un legame ancora più diretto tra gli stress residui e le materie prime. Gli autori, infatti, hanno verificato che domini di amido parzialmente cristallizzati bloccano le macromolecole della pasta impedendo di raggiungere lo stato di libera deformazione. Col procedere del fenomeno della gelatinizzazione il livello di cristallizzazione dei domini di amido tende a diminuire, portando ad un aumento del grado di deformazioni che la struttura può subire ed una conseguente riduzione del valore di L_0 per un maggiore rilascio di stress residui. Anche gli altri due parametri, c^* e E_l/E_0 ,

portano con se utili informazioni dipendendo anch'essi dalla tipologia della matrice.

Spaghetti samples	c^* [g water/g dry matter]	L_0 [cm]	E_t/E_0	$E\%$
CTRL	1.374 [1.374-1.403] ^a	3.287 [3.268-3.309] ^a	69.409 [65.821-72.846] ^a	6.63
661	1.302 [1.244-1.377] ^a	3.160 [3.150-3.171] ^a	47.424 [42.140-52.127] ^a	5.23
662	1.327 [1.285-1.354] ^a	3.217 [3.203-3.230] ^a	63.364 [59.855-66.388] ^a	9.77
663	1.086 [1.059-1.110] ^a	3.325 [3.313-3.337] ^a	59.932 [56.830-63.198] ^a	7.44
664	1.039 [0.994-1.068] ^a	3.283 [3.274-3.291] ^a	67.851 [61.817-71.654] ^a	6.13
665	0.985 [0.941-1.016] ^a	3.283 [3.272-3.294] ^a	56.179 [51.884-59.732] ^a	5.61
666	0.964 [0.943-0.979] ^a	3.313 [3.303-3.324] ^a	81.222 [77.611-84.897] ^a	4.21
667	0.904 [0.864-0.934] ^a	3.295 [3.286-3.305] ^a	54.177 [48.663-58.846] ^a	5.02
668	0.881 [0.831-0.910] ^a	3.310 [3.302-3.319] ^a	57.912 [50.914-61.968] ^a	6.26
669	0.897 [0.802-0.933] ^a	3.286 [3.279-3.296] ^a	47.445 [36.213-51.375] ^a	6.40

Tabella 6. Parametri del modello (c^* , L_0 e E_t/E_0) calcolati attraverso il fitting dei dati sperimentali per tutti i campioni di spaghetti con relativo errore percentuale ($E\%$).

^aintervallo di confidenza al 95%

In particolare, come si può osservare dalla Figura 4, per i campioni 661, 662 e 663 si può riscontrare un legame tra L_0 e una delle materie prime. In essi, infatti, a parità di contenuto di crusca, il rilascio degli stress residui diminuisce con l'aumentare del contenuto di grano saraceno. Questo andamento potrebbe essere spiegato con la maggiore tendenza alla retrogradazione dell'amido del grano saraceno, come detto in precedenza, che crea una struttura più compatta che tende a rilassare meno le deformazioni residue della matrice. Lo stesso trend non si manifesta, però, per contenuti

maggiori di crusca riscontrando valori di L_0 molto simili tra loro e rispetto al controllo. Anche confrontando i campioni in cui varia solo il quantitativo di crusca (es. 661, 664 e 667) si osserva un simile incremento del valore di L_0 ma solo per i valori più bassi di grano saraceno. Questo lascia pensare che alte concentrazioni dei due sfarinati rendono fortemente complessa la matrice molecolare risultando nulli gli effetti reciproci della variazione delle singole materie prime sulle deformazioni subite dalla struttura. Riguardo la suscettibilità alla rottura, i campioni 661 e 662 sono risultati quelli più sensibili, secondo i risultati forniti dal modello, mostrando i valori di L_0 più bassi. Tutti gli altri campioni hanno, invece, mostrato un rilascio di stress congelati comparabili a quelli del controllo o addirittura minore, è il caso dei campioni 663 e 666 che quindi risultano i più resistenti.

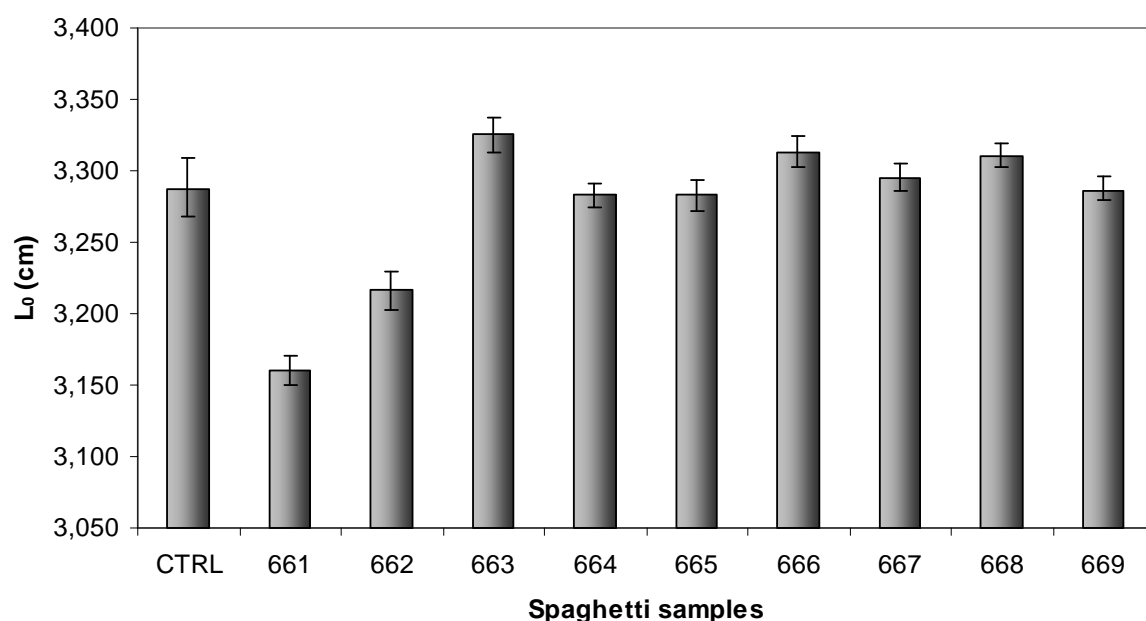


Figura 4. Confronto dei valori L_0 dei diversi campioni di spaghetti.

Nella Figura 5 è mostrato l'andamento del parametro c^* , che rappresenta la quantità di acqua assorbita per sostanza secca dalla regione idratata, dei diversi campioni. Il valore del parametro diminuisce all'aumentare della

percentuale di materie prime aggiunte. La maggiore quantità di amido resistente nel grano saraceno e la presenza di fibra grezza nella crusca possono spiegare questo andamento. Questo risultato conferma i buoni punteggi sensoriali (ammassamento ed adesività) ottenuti dai campioni con più alto valore dei due sfarinati a causa della minore quantità di acqua assorbita dalla pasta durante la cottura. In particolare, solo i campioni 661 e 662 hanno fornito valori di c^* uguali al controllo, mentre tutti gli altri campioni hanno restituito valori più bassi.

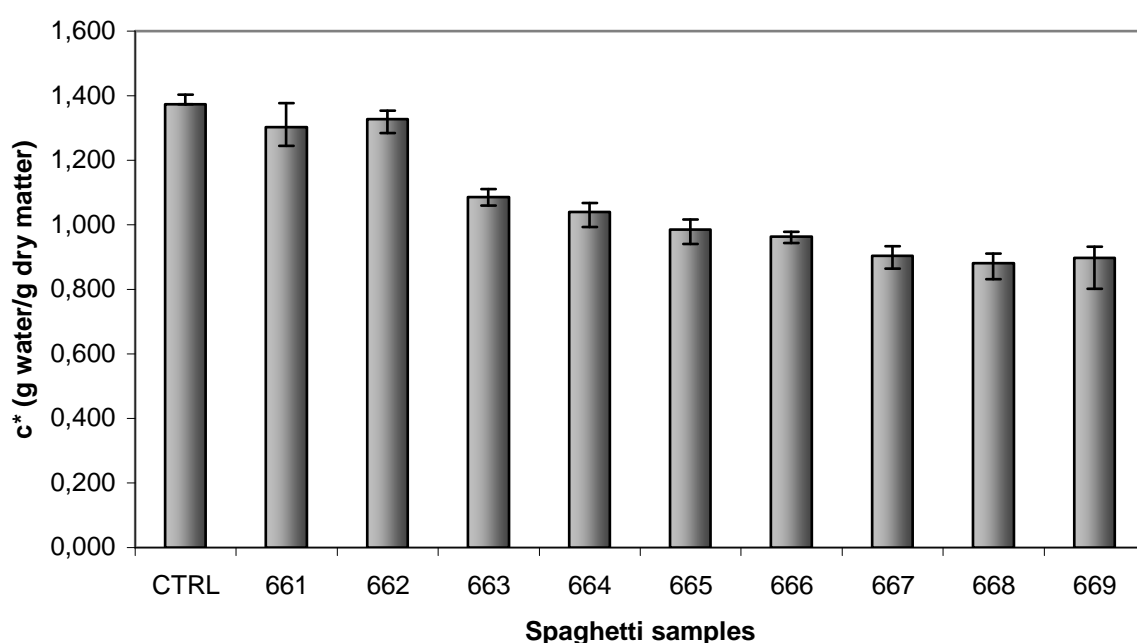


Figura 5. Confronto dei valori c^* dei diversi campioni di spaghetti.

4.5. Modulo elastico

Per i diversi campioni di spaghetti è stato calcolato il modulo elastico (E_c) in tensione a diversi tempi di cottura. Come ci si aspettava, E_c diminuisce all'aumentare della cottura in quanto gli spaghetti perdono il loro comportamento elastico (tipico dei solidi) per acquisire un comportamento

viscoso (tipico dei fluidi). L'andamento del modulo elastico è stato riportato solo per alcuni campioni e per il controllo in Figura 6.

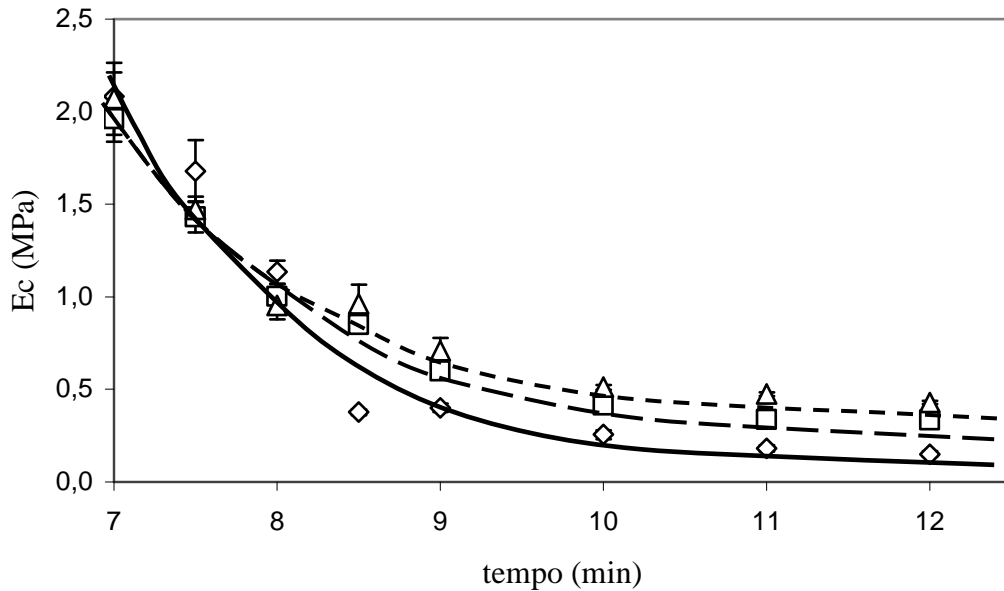


Figura 6. Modulo elastico in funzione del tempo di cottura del campione di controllo (◇), del campione 661 (□) e 669 (△). Le curve rappresentano il migliore adattamento del modello ai dati sperimentali: (—) best fit campione di controllo; (— · —) best fit campione 661; (---) best fit campione 669.

Per valutare le differenze tra i diversi campioni i risultati sono stati descritti utilizzando l'equazione di una cinetica di primo ordine di seguito riportata:

$$y = \text{Val.}_{\text{Inf}} + (\text{Val.}_{7 \text{ min}} - \text{Val.}_{\text{Inf}}) \cdot \exp(-k_{[\text{Ec}]} \cdot (t - 7)) \quad (\text{E.15})$$

Adattando il suddetto modello ai dati sperimentali sono state ricavate le curve riportate in Figura 6, mentre i parametri del modello sono riportati in Tabella 7.

Spaghetti samples	$k_{[Ec]}$	Val. _{7 min}	Val. _{Inf}
CTRL	1.307 [1.204-1.409] ^a	2.282 [2.080-2.508] ^a	0.168 [0.144-0.190] ^a
661	0.906 [0.819-0.985] ^a	2.482 [2.289-2.719] ^a	0.282 [0.255-0.315] ^a
662	0.726 [0.597-0.878] ^a	1.620 [1.490-1.755] ^a	0.221 [0.155-0.259] ^a
663	0.930 [0.856-1.006] ^a	2.077 [1.962-2.212] ^a	0.312 [0.294-0.326] ^a
664	1.007 [0.870-1.171] ^a	2.275 [1.981-2.609] ^a	0.302 [0.265-0.337] ^a
665	0.423 [0.351-0.540] ^a	1.365 [1.289-1.486] ^a	0.089 [0.001-0.174] ^a
666	0.548 [0.476-0.642] ^a	1.832 [1.713-1.973] ^a	0.248 [0.197-0.308] ^a
667	0.455 [0.327-0.623] ^a	1.321 [1.178-1.441] ^a	0.239 [0.096-0.347] ^a
668	0.651 [0.546-0.777] ^a	1.795 [1.640-1.980] ^a	0.358 [0.290-0.408] ^a
669	0.895 [0.775-1.023] ^a	2.023 [1.772-2.990] ^a	0.412 [0.385-0.430] ^a

Tabella 7. Parametri della cinetica di primo ordine ottenuti dal fitting dei dati sperimentali del modulo elastico calcolati a diversi tempi di cottura.

^aintervallo di confidenza al 95%

Il valore della costante cinetica $k_{[Ec]}$ esprime la velocità con cui cambia nel tempo il valore del modulo elastico. Il controllo, contenente solo grano duro, ha riportato il valore di $k_{[Ec]}$ più alto mostrando un decadimento più rapido delle proprietà meccaniche nel tempo e quindi una minore capacità a mantenere la cottura. Tra i campioni con grano saraceno e crusca, il 665 e il 667 hanno fornito i valori di $k_{[Ec]}$ più bassi (Figura 7). L'impiego di queste materie prime alternative, nelle condizioni operative riportate, determina quindi un miglioramento delle performance dello spaghetti in cottura.

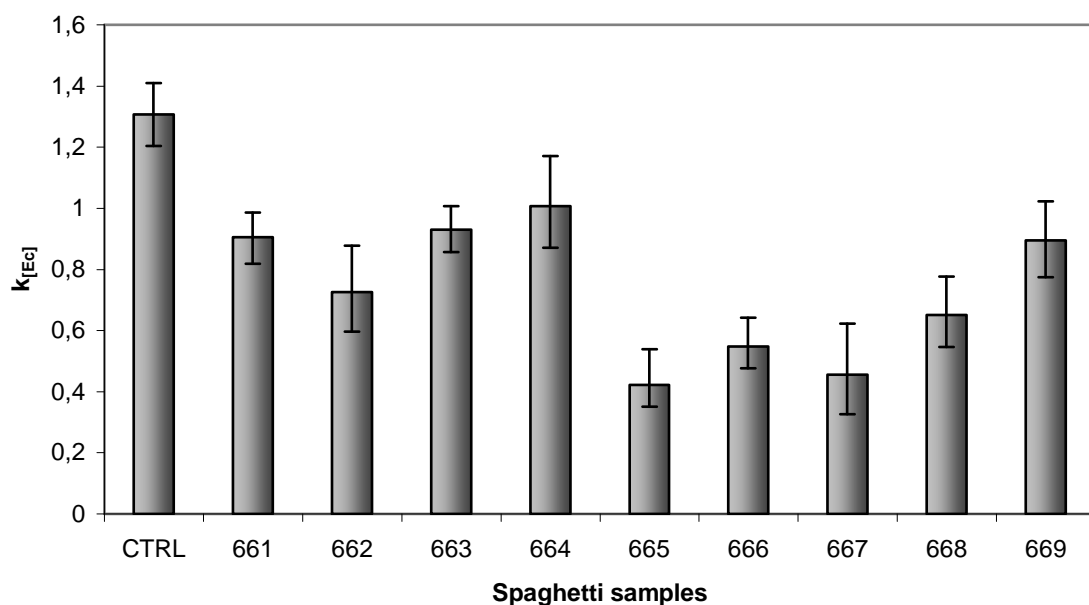


Figura 7. Confronto dei valori delle costanti cinetiche descrittive dell'andamento del modulo elastico in cottura dei diversi campioni di spaghetti.

4.6. Collosità strumentale

I risultati delle misure sperimentali di collosità eseguite sugli spaghetti, a diversi tempi di cottura, non hanno fornito un andamento chiaro e definito tale da poter trarre qualche relazione con la composizione della formulazione. In Figura 8 è stato riportato, per ogni campione di spaghetti, il valore medio di collosità strumentale riscontrato al tempo di cottura ottimale teorico. I campioni 662, 665 e 668 hanno mostrato un valore di collosità più basso, sia rispetto allo standard che rispetto agli altri spaghetti, anche se le differenze non risultano statisticamente significative (come si può osservare dalle barre delle deviazioni standard).

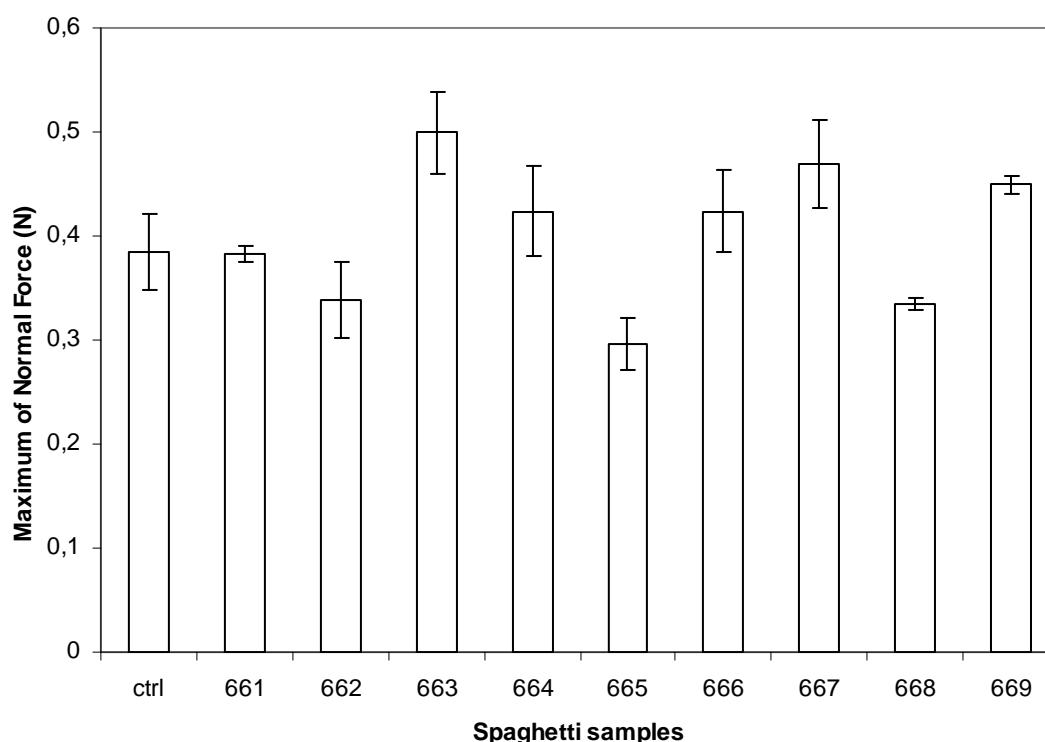


Figura 8. Confronto tra le misure di collosità al tempo di cottura ottimale teorico.

4.7. Analisi statistica dei dati

Per trarre ulteriori informazioni dai dati raccolti e descritti nei paragrafi precedenti, è stata condotta una Analisi in Componenti Principali (ACP) a partire dalla matrice di correlazione costruita con le seguenti variabili: giudizi sensoriali (ammassamento, adesività e consistenza), collosità strumentale (a 7 e 12 min), $k_{[Ec]}$, c^* e L_0 .

L'ACP si propone di individuare i fattori latenti che costituiscono la struttura di fondo delle relazioni osservate, ipotizzando che tali fattori siano legati linearmente alle variabili originarie e siano inoltre in numero minore di queste ultime, consentendo così una notevole economia nella descrizione del sistema. Tale economia si ottiene eliminando la ridondanza di informazioni che deriva dall'aver osservato variabili tra loro correlate.

Il trattamento multivariato dei dati ha permesso di ridurre le variabili a due sole componenti principali (Figura 9) che insieme riescono a spiegare bene il 65,83% della varianza totale. Conoscendo i pesi fattoriali delle nuove variabili, che altro non sono che i coefficienti di correlazione tra le variabili iniziali ed i fattori, è possibile stabilire la rilevanza che ciascuna variabile ha sul fattore stesso. Nel caso specifico, i giudizi sensoriali, $k_{[Ec]}$, c^* e la collosità a 12 min sono risultati maggiormente correlati alla prima componente, mentre L_0 e la collosità a 7 min con la seconda. In dettaglio, la prima componente può spiegare meglio le proprietà sensoriali mostrate dai campioni e la loro capacità a mantenere stabili le proprietà meccaniche durante la cottura e la sovracottura. La seconda, invece, potrebbe spiegare bene la stabilità strutturale della matrice che risulta correlata alla presenza di stress residui.

Come illustrato in Figura 9, la distribuzione in base ai due nuovi componenti è stata utile per mostrare le differenze sia tra i campioni, sia rispetto alla pasta di grano duro. Il controllo, infatti, è risultato isolato da tutti gli altri campioni posizionandosi nel quarto quadrante del plot. Per i 9 campioni è stato possibile individuare 4 gruppi differenti nel nuovo piano fattoriale. Il gruppo A, posizionato nella parte bassa, è risultato composto da campioni con piccole aggiunte di sfarinati alternativi. In particolare, sia 661 che 662 hanno fornito valori di c^* molto simili al controllo ma hanno riportato un elevato rilascio di stress residui, quindi una maggiore suscettibilità alla rottura, nonché un basso indice di collosità riscontrata dopo 7 minuti di cottura. I gruppi B e C, raggruppanti campioni con medie aggiunte di grano saraceno e crusca, si sono collocati nella parte centrale e nella parte alta del plot, rispettivamente. I campioni 664 e 665, come quelli del gruppo A, hanno mostrato un basso valore di collosità a 7 minuti, al contrario dei campioni 663 e 667 che hanno fornito dei valori molto alti. Il gruppo D ha raggruppato gli spaghetti con le più alte concentrazioni di grano saraceno e crusca. In particolare, i campioni 666, 668 e 669 hanno riportato i valori più

alti nei giudizi espressi dal panel sensoriale e un'ottima capacità di resistenza alle modificazioni indotte dalla fase di cottura riportando bassi valori di $k_{[Ec]}$ e di collosità in sovracottura.

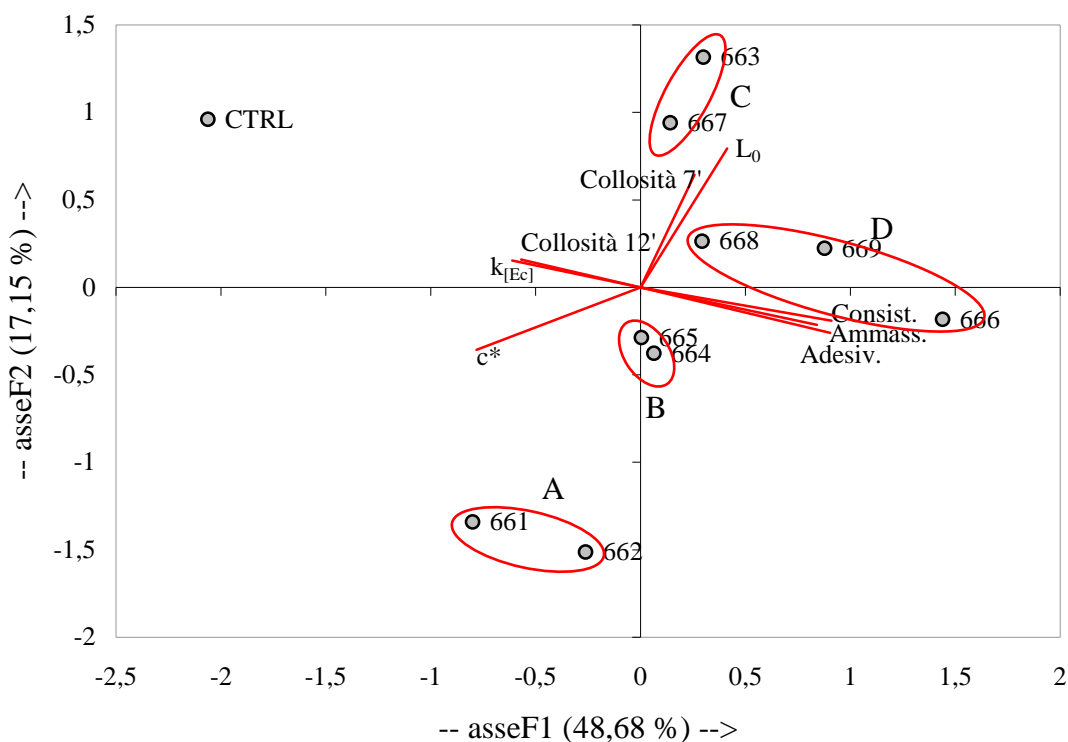


Figura 9. Plot ACP mostrante la distribuzione dei campioni e del controllo nel piano fattoriale ottenuto con i due assi dell'Analisi in Componenti Principali. I campioni sono stati classificati in gruppi individuati con le lettere A-D

Il raggruppamento dei campioni mostrato in Figura 9 è stato confermato tramite la funzione di raggruppamento con il metodo delle k-medie di SPSS. Questo metodo di classificazione automatica ha come obiettivo il raggruppamento delle righe o delle colonne di una matrice per mezzo di algoritmi formalizzati e costruiti in base a criteri di ottimizzazione predefiniti.

Anche in questo caso il controllo è risultato border-line essendo unico individuo del cluster. I campioni sono stati clusterizzati in gruppi analoghi a quelli mostrati precedentemente tranne il 668 accomunato al gruppo B e non

al D. In Tabella 8 sono riportati i centri dei cluster finali relativi alle due componenti ACP.

	Cluster				
	1	2	3	4	5
Componente 1	-2,18573	-,56279	1,22927	,23401	,12825
Componente 2	1,01777	-1,51358	,02024	1,19639	-,14130

Tabella 8. Centri dei cluster finali ottenuti con la funzione di raggruppamento con il metodo delle k-medie di SPSS.

Dai dati emersi si può sostenere che l'impiego del grano saraceno e della crusca di grano duro può trovare ampio riscontro nella produzione di nuove tipologie di prodotti grazie alle buone performance che questi sfarinati conferiscono agli spaghetti. I quantitativi di sfarinati impiegati influenzano positivamente le proprietà sensoriali rendendo oltremodo la matrice particolarmente tenace in cottura. In particolare, l'aggiunta delle materie alternative in questione permette agli spaghetti di mantenere in modo più costante il comportamento elastico durante tutta la cottura e di preservare la pasta dal fenomeno della collosità in sovracottura. C'è da aggiungere, però, che bassi quantitativi di sfarinati alternativi potrebbero determinare la presenza di maggiori rotture negli spaghetti secchi per la maggiore presenza di deformazioni residue e, conseguentemente, un decadimento delle caratteristiche di qualità del prodotto stesso.

Osservando come variano nei raggruppamenti i quantitativi delle due materie prime impiegate e come i campioni si dispongono nel piano fattoriale si può notare una variazione preponderante lungo il primo asse della concentrazione di grano saraceno mentre lungo il secondo della quantità di crusca. Questo può lasciare indurre che le migliori performance mostrate dagli spaghetti oggetto di studio sarebbero maggiormente da collegare alla presenza del grano saraceno per ciò che riguarda le caratteristiche sensoriali e la capacità di resistere alle sollecitazioni indotte dalla cottura, mentre il

quantitativo di crusca influenzerebbe maggiormente la stabilità strutturale della matrice rendendola meno suscettibile a rotture o spaccature.

5. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di ricerca ha avuto per oggetto lo studio dell'influenza di materie prime alternative al grano duro, quali grano saraceno e crusca, nella produzione industriale di spaghetti. A tale scopo sono stati impiegate 9 formulazioni in cui parte del grano duro è stato sostituito con percentuali crescenti dei due sfarinati. Gli spaghetti ottenuti sono stati confrontati con uno standard commerciale di riferimento realizzato solo con semola.

I risultati del panel sensoriale hanno mostrato che all'aumentare del contenuto di grano saraceno e crusca si riducono il grado di ammassamento e di adesività dei campioni esaminati (parametri direttamente correlati alla collosità) e aumenta la consistenza degli stessi.

La minor collosità degli spaghetti deriva dal minor assorbimento di acqua da parte della matrice. Questo fenomeno, nei campioni in questione, dipende dalla contemporanea presenza di più amido resistente e di fibra grezza, meno disponibili all'imbibizione e provenienti dal grano saraceno e dalla crusca, rispettivamente. In queste condizioni, la frazione proteica, anche se poco rappresentata nella componente glutinica, predomina nella competizione per l'assorbimento di acqua potendosi polimerizzare più rapidamente e impedendo così all'amido di rigonfiare. Assorbendo meno acqua si ha, quindi, una minore solubilizzazione dell'amilosio nell'acqua di cottura e una minore presenza di amilopectina sulla superficie della pasta.

I dati delle cinetiche di idratazione confermano i risultati del panel sensoriale. In particolare, con l'aumentare dei quantitativi di sfarinati aggiunti, e quindi della complessità della struttura, la quantità di acqua assorbita è minore, come risulta dalle più basse variazioni di peso nel corso della cottura e della sovracottura. Ulteriore conferma si ha osservando i valori

del parametro c^* , che si è ottenuto adattando ai dati sperimentali delle variazioni in cottura di peso, lunghezza e diametro, un modello matematico impiegato per valutare il grado di rilascio delle deformazioni residue presenti negli spaghetti.

Grazie al suddetto modello è stato possibile risalire alla reale lunghezza dello spaghetti (L_0) in assenza di stress congelati, principali responsabili delle rotture a cui possono andare incontro gli spaghetti secchi, con conseguente perdita di qualità commerciale. I dati hanno riportato che piccole aggiunte di grano saraceno e crusca rendono gli spaghetti più suscettibili alla rottura. Quanto detto non si verifica nei campioni con aggiunte maggiori di sfarinati alternativi che hanno mostrato un rilascio di stress congelati addirittura minori o comunque comparabili a quelli del controllo.

I risultati sensoriali riguardanti la consistenza dei campioni hanno trovato conferma con la valutazione strumentale del modulo elastico. Come era prevedibile, per tutti gli spaghetti analizzati il modulo elastico è diminuito all'aumentare del tempo di cottura a causa della gelatinizzazione dell'amido. La presenza di grano saraceno e crusca, però, ha determinato un decadimento più lento delle proprietà meccaniche rendendo i campioni più idonei a tenere la cottura.

Il test strumentale di collosità è risultato poco ripetibile e non ha permesso una facile interpretazione dei dati. Ciò comporta la necessità, almeno per la determinazione di questa proprietà, di mettere a punto tecniche e metodiche analitiche più affidabili ed in grado di meglio oggettivare i risultati del panel test.

L'analisi statistica dei dati ha permesso di ricavare ulteriori informazioni rivelando il contributo apportato dai singoli sfarinati al raggiungimento delle performance di qualità mostrate dalla pasta in cottura. In particolare, emerge il ruolo che essi hanno avuto nel miglioramento delle proprietà sensoriali e nella stabilizzazione della struttura.

Da quanto esposto appare evidente come sia possibile produrre nuovi tipi di pasta alimentare di buone caratteristiche organolettiche e nutrizionali integrando al grano duro materie prime non convenzionali. Dai dati ottenuti si riscontra inoltre come siano complessi e ancora non del tutto chiariti i fenomeni che interessano i principali componenti di sfarinati alternativi nei processi di pastificazione. È interessante notare comunque che l'interazione che si viene a creare tra le diverse frazioni di amido e di proteine delle differenti materie prime permette di pastificare anche sfarinati per i quali non sarebbero in alcun modo prevedibili risultati positivi dato il ridotto contenuto di proteine glutiniche.

In definitiva i risultati conseguiti risultano molto incoraggianti considerando che nel campo delle materie prime non convenzionali il raggiungimento di esiti positivi è spesso guidato più dall'empirismo che dalla conoscenza delle proprietà funzionali o strutturali della materia prima; se ne auspica pertanto il rapido trasferimento alla tecnologia industriale.

6. LISTA DEI SIMBOLI USATI NEL TESTO

t	tempo di idratazione
L_I	lunghezza iniziale dello spaghetti
$L(t)$	lunghezza dello spaghetti al tempo t
$\Delta L(t)$	differenza tra la lunghezza al tempo t e la lunghezza iniziale dello spaghetti $L(t) - L_I$
$(D(t)/L(t))_{\text{equ.}}$	valore che il rapporto $D(t)/L(t)$ raggiunge all'equilibrio
$(D(t)/L(t))_{\text{in.}}$	valore iniziale del rapporto $D(t)/L(t)$
L_0	lunghezza che lo spaghetti dovrebbe avere se le molecole fossero in equilibrio conformazionale
$L_0(t)$	lunghezza che lo spaghetti dovrebbe avere al tempo t se le molecole fossero in equilibrio conformazionale
A_I	area trasversale del core interno dello spaghetti non ancora idratato
E_I	modulo elastico del core interno
A_0	area trasversale della regione esterna idratata
E_0	modulo elastico della regione esterna
ρ_{pasta}	densità dello spaghetti secco
ρ_{water}	densità dell'acqua assorbita
c^*	concentrazione dell'acqua nella regione esterna, espressa come g di acqua su g di sostanza secca
$c(t)$	g di acqua assorbiti dallo spaghetti su g di sostanza secca al tempo t
R_I	raggio iniziale dello spaghetti
$r(t)$	raggio del core interno dello spaghetti al tempo t
$D(t)$	diametro dello spaghetti al tempo t

$R(t)$	raggio dello spaghetti al tempo t
c_2^*	concentrazione d'acqua nella regione esterna idratata dello spaghetti, espressa come g di acqua per unità di volume di sostanza secca
A_i 's	costanti che vengono calcolate dal fitting dei dati sperimentali
$M(t)$	peso dell'acqua assorbita dallo spaghetti al tempo t
P.I.	peso iniziale dello spaghetti

7. BIBLIOGRAFIA

Abdel-Aal E.-S.M., Hucl P. and Sosulski F.W. (1998). Food uses for ancient wheats. *Cereal Foods World*, 43:763.

Abdelrahman A. and Spies R. (1986). Dynamic rheological studies of dough systems. *Fundamentals of dough rheology*. Faridi H., and Faubion J.M., eds. Am. Assoc. Cereal Chem. St. Paul, MN, 87-103.

Abecassis J.C., Faure J. and Feillet P. (1989). Improvement of cooking quality of maize pasta products by heat treatment. *J. Sci. Food Agric.* 47:475.

Adrieu J., Boivin M. and Stamatopoulos A. (1988). Heat and mass transfer modeling during pasta drying. Application to crack formation risk prediction. In S. Bruin (Ed.), *Preconcentration and Drying of Food Materials* (pp. 183–192). Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.

Andlauer W. and Fürst P. (1999). Does cereal reduce the risk of cancer? *Am. Assoc. Cereal Chem.*, 44:2, 76-79.

Antognelli C. (1980). The manufacture and applications of pasta as a food and as a food ingredient: a review. *J. Food Technol.*, 15, 121-145.

Bahnassey Y. and Khan K. (1986). Fortification of spaghetti with edible legumes. Rheological, processing and quality evaluation studies. *Cereal Chem*, 63:216.

Bahnassey Y., Khan K. and Harrold R. (1986). Fortification of spaghetti with edible legumes. Physicochemical, antinutritional, amino acid and mineral composition. *Cereal Chem*, 63:210.

Bonafaccia G. and Kreft I. (1994). Technological and qualitative characteristics of food products made with buckwheat. *Fagopyrum*, 14:35.

Bornet F.R.J. (2001). Fructo-oligosaccharides and other fructans: Chemistry, structure and nutritional effects. In: *Advanced Dietary Fibre Technology*. B.V. McCleary and L. Prosky, eds. Blackwell Science, London, 480-493

Breen M.D. (1977). Use of various protein sources in pasta. *Macaroni J.*, 58:26.

Bressani R., Gonzalez, J.M., Zuniga, J., Breuner M. and Elias, L.G. (1987). Yield, selected chemical composition and nutritive value of 14 selections of amaranth grain representing four species. *J. Sci. Food Agric.*, 38:347-356.

Buck J.S., Walker C.E. and Watson K. (1987). Incorporation of corn gluten meal and soy into various cereal-based foods and resulting product functional, sensory and protein quality. *Cereal Chem.*, 64:264.

Cara L., Borel P., Armand M., Lafont H., Lesgards G. and Lairon D. (1992). Milling and processing of wheat and other cereals affect their capacity to inhibit pancreatic lipase in vitro. *J. Food Sci.*, 57:466.

Carlsson R. (1996). Grain composition of Amaranthaceae and Chenopodiaceae species. In: *Cereals-Novel Uses and Processes*. Cambell, G.M., Webb, C. and McKee, S.L. Eds. Plenum Press, New York, 79-89.

Cato L., Rafael L.G.B., Gan J. and Small D.M. (2002). The use of rice flour and hydrocolloids gums for gluten free breads. In *Proceedings of the 51st Australian Cereal Chemistry Conference*, 304-308.

Chimirov J.I., Braudo E.E. and Tolstoguzov V.B. (1981). On the possibility of using non-macaroni flour for making macaroni articles. *Nahrung*, 25, 719-727.

Cubadda R. (1987). Aspetti qualitativi del grano duro e della pasta: interazioni con le tecnologie di produzione. *Tec. Molitoria*, Gennaio.

Cubadda R. (1989). Sviluppo di tecnologie per l'utilizzo nei paesi emergenti di farine ottenute da materie prime locali. *Ind. Aliment.* 28:261.

Cubadda R. and Marconi E. (1996). Technological and nutritional aspects in emmer and spelt. In: *Hulled Wheats. Proc. 1st Int. Workshop Hulled wheats*. Padulosi, S., Hammer, K. and Heller, J. eds. IPGRI, Rome, 203-212.

D'Egidio M.G., De Stefanis E., Fortini S., Galterio G., Nardi S., Sgrulletta D. and Bozzini A. (1982). Standardization of cooking quality analysis in macaroni and pasta products. *Cereal Food World*, 27:367.

De Ruiter D. (1979). Composite flours. In: *Advances in Cereal Science and Tehnology*. Vol. 2, Y.

Del Nobile M.A. and Massera M. (2000). Modeling of water sorption kinetics in spaghetti during overcooking. *Cereal Chem.*, 77(5), 615-619.

Dexter J.E. and Matsuo R.R. (1981). Effect of starchy kernels, immaturity and shrunken kernels on durum wheat quality. *Cereal Chem.*, 58.

Dexter J.E., Kilborn R.H., Morgan B.C. and Matsuo R.R. (1983). Grain research Laboratory compression tester: instrumental measurement of cooked spaghetti stickiness. *Cereal Chem.*, 60:139.

Dietrich-Szostak D. and Oleszek W. (1999). Effect of processing on the flavonoid content in buckwheat (*fagopyrum esculentum* möench) grain. *J. Agric. Food Chem.*, 47:4384-7.

Dreese P.C., Faubion J.M. and Hoseney R.C. (1988). Dynamic rheological properties of fluor, gluten, and gluten-starch doughs. Effects of various processing and ingredient changes. *Cereal Chem.* 65:354.

- Edwards N.M., Izydorczyk M.S., Dexter J.E. and Biliaderis C.G. (1993). Cooked pasta texture: comparison of dynamic viscoelastic properties to instrumental assessment of firmness. *Cereal Chem.*, 70(2), 122-126.
- Feillet P., Abecassis J. and Alary R. (1977). Description of nouvel appareil pour mesures les proprietes viscoelastiques des productos cerealiers. *Bull. ENSMIC*, 278:97.
- Fenech M., Noakes M., Clifton P. and Topping D. (1999). Aleurone flour is a rich source of bioavailable folate in humans. *J. Nutr.* 129:1114.
- Fulcher R.G. and Rooney Duke T.K. (2002). Whole-grain structure and organization: implications for nutritionists and processors. In: *Whole-Grain Foods in Health and Disease*. Marquart, Slavin, Fulcher, eds. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, MN.
- Grzybowski R.A. and Donnelly B.J. (1977). Starch gelatinization in cooked spaghetti. *J. Food Sci.*, 42(5), 1304-1305; 1315.
- Haber T.A., Seyan A.A. and Banasik O.J. (1978). Functional properties of some high protein product in pasta. *J. Agric. Food. Chem.*, 26:1191.
- Hanna M.A., Satterlee L.D. and Thayer K.W. (1978). Sensory and selected textural properties of pasta fortified with plant proteins and whey. *J. Food Sci.*, 43:231.
- Irvine G.N., (1978). Durum wheat and pasta proucts. In: *Wheat chemistry and technology*, Y. Pomeranz ed., AACC, St Paul, MN, 777-796.
- Itaya Y., Kobayashi T. and Hayakawa K. (1995). Three-dimensional heat and moisture transfer with viscoelastic strain-stress formation in composite food during drying. *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 38(7), 1173–1185.
- Jadhav S.J., Lutz S.E., Ghorpade V.M. and Salunkhe D.K. (1998). Barley: chemistry and value-added processing. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 38:123.
- Kasarda D.D. (2001). Grain in relation to celiac disease. *Cereal Foods World*, 46:209.
- Kent N. and Evers A.D. *Technology of cereals*, 4th ed. Elsevier Science Ltd., Oxford, 1994.
- Knuckles B.E., Hudson C.A., Chiu M.M. and Sayre R.N. Effect of β -glucan barley fractions in high-fiber bread and pasta. *Cereal Food World*, 42:94.
- Kwee W.H., Sidwell V.D., Wiley R.C. and Hammerle O.A. (1969). Quality and nutritive value of pasta made from rice, corn, soya and tapioca enriched with fish protein concentrate. *Cereal Chem.* 47:78.

Litchfield J.B. and Okos, M.R. (1988). Prediction of corn kernel stress and breakage induced by drying, tempering and cooling. Transaction of the ASAE, 31(2), 585–594.

Manser J. (1981). Optimale parameter für die teigwarenherstellung am Beispiel von Langwaren. Getreide Mehl. Brot., 35:75.

Marconi E., Carcea M., Graziano, M. and Cubadda, R. (1999). Kernel properties and pasta-making quality of five European spelt wheat (*Triticum spelta* L.) cultivars. Cereal Chem., 76:25.

Marconi E., Graziano M. and Cubadda R. (2000). Composition and utilization of barley pearling by-products for making functional pastas rich in dietary fiber and β -glucan. Cereal Chem., 77:133.

Marconi E., Panfili G., Ferrante M.P. and Cubadda R. (1999). Development of functional foods rich in β -glucans and tocopherols derived from barley by-products. In: Proc. EUROFOODCHEM X: Functional Foods – A New Challenge for the Food Chemists. TUB, Budapest, Hungary, 157-210.

Matsubara Y., Kumamoto H., Iizuka Y., Murakami T., Okamoto K., Miyake H. and Yokoi K. (1985). Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in *citrus unshiu* peelings. Agr. Biol. Chem.;49:909–14.

Matsuo R.R. and Irvine G.N. (1969). Spaghetti tenderness test apparatus. Cereal Chem., 46:1.

Matsuo R.R. and Irvine G.N. (1970). Effect of gluten on the cooking quality of spaghetti. Cereal Chem., 47, 173-180.

Matsuo R.R., Bradley J.W. and Irvine G.N. (1972). Effect of protein content on the cooking quality of spaghetti. Cereal Chem., 49, 707-711.

Matweef M. (1966). Influence du gluten des blés durus sur la valeur des pâtes alimentaires. Bull. Anciens Elèves Ecole Franc. Meun., 213, 133-138.

Menger A. (1977). Influenza della materia prima e del procedimento sulla qualità della pasta alimentare. Tec. Molitoria, 28.

Mercier C., Charbonnier R., Grebaut J. and de la Guerivière J.F. (1980). Formation of amylose-lipid complexes by twin-screw extrusion-cooking of maize starch. Cereal Chem., 57, 4-9.

Mestres C., Matencio F. and Faure J. (1990). Optimising process for making pasta from maize in admixture with durum wheat. J. Sci. Food Agric., 51:355.

Milatovic L. (1985). The use of L-ascorbic acid in improving the quality of pasta. Int. J. Vitamin. Nutr. Res. Suppl., 27:345.

Milatovic L., Mondelli G. (1990). La tecnologia della pasta alimentare. Chirotti Editori, Pinerolo, Italia, pag. 330.

Navickis L.L., Anderson R.A., Bagley E.B. and Jasber B.K. (1982). Viscoelastic properties of wheat flour dough: variation of dynamic moduli with water and protein content. J. Texture Sci. 13:249.

Nazarov I.N., (1978). Tecnologia makaronik ir dellii. Ed. Prishc. prom. Mosca, 61.

Nielsen, M.A., Sumner, A.K. and Whalley, L.L. (1980). Fortification of pasta with pea flour and air-classified pea protein concentrate. Cereal. Chem. 57:203.

Niihara R., Nishida Y. and Yonezawa D. (1983). Role of fatty acids produced in the storage process of tenobe somen – a kind of noodle – called “yaku”. Proceedings of the 7th World Cereal and Bread Congress, Prague, June 28-July 2, 973-979.

Okamoto M., Kubo H. and Kotakata, T. (1995). Elongational flowinduced crystallization of poly(ethylene terephthalate) under the supercooled state. Polymer, 39(14), 3135–3141.

Pagani A., Resmini P. e Dalbon G. (1981). Formulazione e produzione di paste alimentari a partire da materie prime non convenzionali. Tec. Molitoria, 32:1.

Pagani M.A. (1986). Pasta products from non-conventional raw materials. In: Pasta and Extrusion Cooked Foods. C. Mercier and C. Cantarelli, ed. Elsevier Applied Science, London, 52-68.

Pagani M.A., De Noni I., Resmini P. and Pellegrino L. (1986). Processing and heat damage of dry pasta. Tec. Molitoria, 47:345.

Pomeranz, ed. The American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 349-385.

Rayas-Duarte P., Mock C.M. and Satterlee L.D. (1996). Quality of spaghetti containing buckwheat, amaranth and lupin flour. Cereal Chem., 73:381.

Resmini P. and Pagani M.A. (1983). Ultrastructure studies of pasta. A review. Food Microstruct., 2:1.

Resmini P., Volonterio G., Saracchi S. e Piergiovanni L. (1975). Caratteri chimici e nutrizionali di paste alimentari integrate con proteine non convenzionali. Riv. Soc. It. Sci. Alim., 4, 321-330.

Schoppet E.F., Sinnamon H.I., Talley F.B., Panzer C.C. and Aceto N.C. (1979). Macaroni enrichment with dairy-based protein sources. J. Food Sci., 44:296.

Skrabanja V. and Kreft I. (1998). Resistant starch formation following autoclaving of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. An in vitro study. J. Agric. Food Chem., 46, 2020-2023.

Skrabanja V., Liljeberg E.H.G.M., Kreft I. and Björck I.M.E. (2001). Nutritional properties of starch in buckwheat products: studies in vitro and in vivo. J. Agric. Food Chem., 49, 490-496.

Steadman K., Burgoon M., Lewis B., Eduardsen S. and Obendorf R. (2001). Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions. J. Sci. Food Agric., 81:1094–100.

Suzuki K., Aki M., Kubota K. and Hosaka H. (1977). Studies on the cooking rate equations of rice. J. Food Sci., 42(6),1545-1548.

Taha S.A., Kovacs Z., and Sagi F. (1992). Evaluation of economical pasta products prepared from durum semolina/yellow corn flour/soy flour mixtures. Cooking behaviour, firmness and organoleptic properties. Acta Aliment., 21:163.

Teague G.D., Burgum D.R. and Faulk G.S. (1983) Xantan gum in bread, pasta and batters. Cereal Foods World, 28, 579-580.

Voisey P.W. and Larmond E. (1973). Exploratory evaluation instrumental techniques for measuring some textural characteristics cooked spaghetti. Cereal Sci.Today, 18:126.

Voisey P.W. Larmond E. and Wasik R.J. (1978). Measuring the texture of cooked spaghetti. I. Sensory and instrumental evaluation of firmness. Food Sci. Technol. J., 11:180.

Walsh D.E. (1971). Measuring spaghetti firmness. Cereal Sci.Today, 16:202.

Walsh D.E. and Gilles K.A. (1971). The influence of protein composition on spaghetti quality. Cereal Chem., 48,544-554.

Watanabe M. (1998). Catechins as antioxidants form buckwheat (*fagopyrum esculentum* möench) groats. J. Agric. Food Chem., 46:839–45.

Wood P.J. (1996). Functional foods for health: Opportunities for novel cereal processes and products. In Cereal-Novel Uses and Processes. G.M. Cambell, C. Webb and S.L. McKee, eds. Plenum Press, New York, 233-239.

Wu Y.V., Youngs V.L., Warner K. and Bookwalter G.N. (1987). Evaluation of spaghetti supplemented with corn distillers' dried grain. Cereal Chem., 64:434.

RINGRAZIAMENTI

*Molte persone hanno avuto la “sventura” di imbattersi in questo mio cammino, sacrificando con generosità il loro tempo e offrendomi la loro competenza. A tutte loro rivolgo un doveroso e caloroso **grazie**.*

Non per ordine di importanza ricordo:

il prof. Gerardo Toraldo, senza la cui infinita disponibilità non sarebbe stato possibile raggiungere questo traguardo, e la dott.ssa Marina Marino, per il suo appoggio e i preziosi suggerimenti;

il prof. Alessandro Del Nobile, per l’indispensabile supporto tecnico, e tutti i suoi collaboratori, con particolare riferimento al dott. Pasquale Massimiliano Falcone e alla dott.ssa Stefania Chillo che, nonostante i mille impegni, si sono sempre dimostrati una guida illuminata manifestando un notevole spirito di dedizione;

... last but not least..., il dir. Roberto Ranieri che ha saputo credere in me perseguendo insieme questo percorso e tutto il Co.Ri.Al. (Barilla, FG), in particolare il dott. Giovanni Tribuzio, per avermi concesso materiali e preziose risorse utili per la realizzazione di questa tesi.